EFEITO DE CARBETOS METÁLICOS NA SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO POR PRENSAGEM A QUENTE

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

____
Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

____
Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

____
Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

____
Prof. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, D.Sc.

____
Prof. Roberto Ribeiro de Avillez, Ph.D.

____
Prof. José Brant de Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2006

O efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbeto de boro por prensagem a quente

XIV, 153p 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Carbeto de Boro 2. Sinterização 3. Aditivos 4. Rietveld

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

EFEITO DE CARBETOS METÁLICOS NA SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO POR PRENSAGEM A QUENTE

Junho/2006

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho avaliou os efeitos de aditivos de carbetos metálicos (carbeto de cromo e carbeto de vanádio) na sinterização do carbeto de boro. Usou-se também o carbono como aditivo padrão. Empregou-se moagem de alta energia em moinho planetário por duas e quatro horas para o pó original de carbeto de boro. Em seguida avaliaram-se as conseqüências desta moagem na distribuição granulométrica e na reatividade superficial. O pó original e o pó moído por duas horas foram prensados a quente numa temperatura de 1800 °C, pressão de 20 MPa e atmosfera de argônio, na presença dos diferentes aditivos. As pastilhas sinterizadas oriundas do pó moído e que foram aditivadas densificaram acima de 92%, chegando até a 99% da densidade teórica do material. Para compreender os mecanismos de densificação foi realizada a caracterização microestrutural pela combinação de MEV/EDS e o método Rietveld. A análise mostrou a presença de novas fases no contorno de grão que tiveram o papel de mantê-los pequenos durante o processo de sinterização, sendo esta a razão das elevadas densidades medidas. Os valores de dureza dos materiais que apresentaram densidade

superior a 96% foram de aproximadamente 2200 HV, valor padrão para o carbeto de boro.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

METALLIC CARBIDES ADDITIVES FOR BORON CARBIDE SINTERING USING HOT PRESSING

June/2006

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Program: Metallurgical and Materials Engineering Program

This work evaluated the effect of metallic carbides (chromium and vanadium carbide) as additive for boron carbide sintering. Carbon was also used as standard additive. High energy milling using planetary mill for two and four hours was used for the boron carbide original powder. After that, the milling results in terms of grain size distribution and superficial reactivity had been evaluated. The original powder and the two hours milled one had been pressed at 1800 °C, pressure of 20 MPa and argon atmosphere, with different additives. The sintered pellets with the milled powder and with metallic cabides densified above 92%, arriving until 99% of the theoretical density of the material. To understand the densification mechanisms, microstructural characterization was carried through by the combination of MEV/EDS and the Rietveld method. The analysis showed the presence of new phases in the grain boundary that had had the paper to keep them small during the sintering process, being this the reason of the raised measured densities. The hardness of the materials that had presented superior density 96% had been of approximately 2200 HV, value standard for boron carbide.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>

Os materiais cerâmicos são usualmente definidos como compostos complexos, constituídos por elementos metálicos e não metálicos, que são consolidados por ação de pressão e calor durante o seu processamento. Suas aplicações vão desde as mais simples como vidros, tijolos, porcelanas, telhas, abrasivos, refratários e esmaltes até as avançadas como biomateriais, optrônicos, elétricos, nucleares e demais aplicações estruturais [1].

A demanda por materiais cerâmicos em aplicações estruturais tem se ampliado muito por conta das propriedades únicas dos mesmos. A elevada dureza, resistência à abrasão, resistência à corrosão e resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas, aliada a baixa densidade torna os cerâmicos uma classe única de materiais com aplicações específicas, principalmente em segmentos de altíssimo valor agregado. A Figura 1.1 mostra dois exemplos de aplicações nesse segmento. Podem-se ainda citar outras aplicações, na indústria aeroespacial como narizes e tubeiras de mísseis, a indústria petroquímica, como sedes de selo mecânico para bombas, a indústria nuclear, como barras de controle e a indústria de defesa, como blindagem balística [2].



Figura 1.1 – Produtos de alto valor agregado produzidos em cerâmicas estruturais. Rotores de turbina à esquerda e pistão de motor a diesel à direita.

A inovação no campo da ciência dos materiais é fruto da busca por materiais avançados com propriedades e desempenhos superiores aos existentes. Para isto investe-se no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais para alcançar materiais com performance e desempenho superiores. No caso dos materiais

cerâmicos as modificações na composição química e no processamento termomecânico permitem melhoras significativas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

É importante ressaltar que o processamento é uma etapa crítica para a inovação das cerâmicas avançadas onde se busca estabelecer relações entre o histórico de preparação e processamento, a estrutura resultante e as propriedades esperadas do material de forma a obter uma microestrutura que propicie o melhor atendimento em aplicações específicas. Normalmente a obtenção de materiais avançados se dá através do processamento em condições longe do equilíbrio [3].

A crescente demanda por produtos relacionados a segurança e defesa impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicos avançados [4]. No caso de sistemas de blindagens modernos empregam-se diversos materiais (polímeros, cerâmicos e metais) tendo na parte frontal externa uma superfície dura onde ocorrerá o impacto, fabricada em cerâmica estrutural. Os materiais cerâmicos estruturais mais empregados para este fim são a alumina, os carbetos, os nitretos e boretos [5].

Assim a pesquisa e desenvolvimento de compósitos a base de carbeto de boro está sendo fortemente impulsionado pela indústria de defesa para blindagem balística [6]. Apesar de que os cerâmicos estruturais mais empregados para este fim são a alumina e o carbeto de silício, a baixa densidade aliado a sua extrema dureza faz o carbeto de boro o material promissor para blindagens.

Por causa do nível de proteção aliada à baixa densidade, o emprego de blindagens cerâmicas se difundiu pelas forças armadas de todos os países, tornando-se um material de emprego militar básico para os soldados. É empregada ostensivamente por tropas, viaturas e aeronave, conforme os exemplos da Figura 1.2.



Figura 1.2 – Emprego do B_4C como blindagem cerâmica [6].

A função do cerâmico é quebrar a ponta do projétil no impacto contra a placa de cerâmica, quando este atinge o sistema de blindagem. Por sua vez a cerâmica quebra-

se, transferindo a carga para a retaguarda, que impede a passagem, tanto da energia residual do projétil, quanto dos fragmentos da cerâmica fraturada [7]. A seqüência dos eventos pode ser visualizada na Figura 1.3.

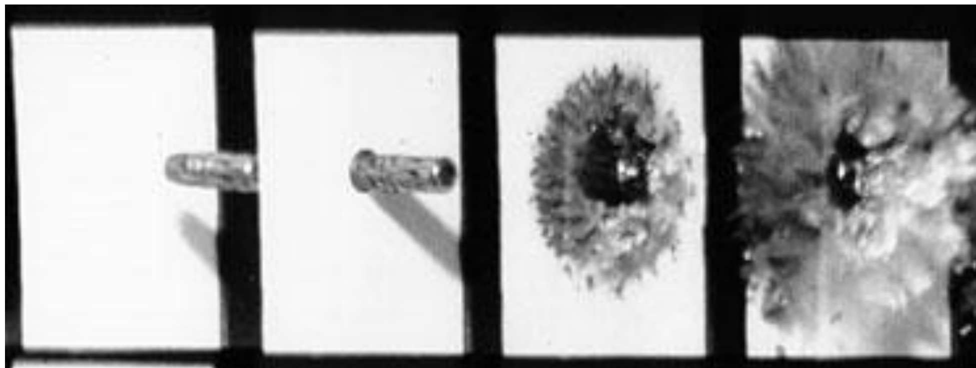


Figura 1.3 – Fotografia em alta velocidade de impacto balístico em cerâmica.[7]

Recentemente patentearam-se blindagens pessoais [8] obtidas por sinterização reativa do carbeto de boro (RBB_4C – Reaction Bonded Boron Carbide) conforme visto na Figura 1.4. Desta maneira origina-se um promissor campo de pesquisa e desenvolvimento para os materiais cerâmicos.

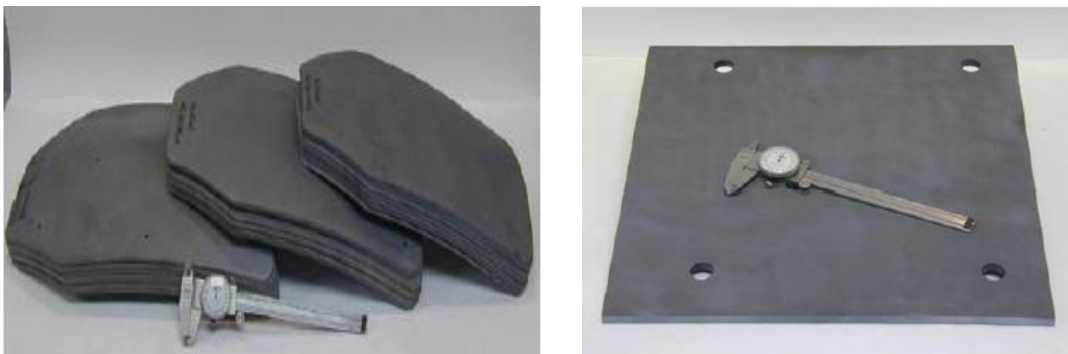


Figura 1.4 – Novas blindagens (placa de colete e piso de aeronave) obtidas através de sinterização reativa [8].

A despeito destas aplicações o carbeto de boro (B_4C) é um material estrutural para aplicações específicas, com pequena produção mundial, de cerca de 100 toneladas por ano [9]. Ele é empregado em componentes resistentes à abrasão, em barras de controle de reatores nucleares além de blindagens leves. Ele é um sólido covalente de baixa densidade com alto ponto de fusão, de dureza extremamente elevada e uma alta seção de absorção de nêutrons [10].

Cabe aqui ressaltar que as ligações covalentes prevalecem no carbeto de boro e, conseqüentemente, os mecanismos de transporte de massa eliminadores de poros só

se tornam efetivos em elevadas temperaturas próximas a de fusão do material. Isto provoca uma baixa sinterabilidade do carbeto de boro limitando suas aplicações [11].

O processamento tradicional exige prensagem à quente sob atmosfera inerte encarecendo demais o produto. Altas taxas de densificação, acima de 95%, são difíceis de se alcançar sem o auxílio de pressão e normalmente são obtidas através de prensagem à quente e/ou prensagem isostática à quente (Hot Isostatic Press – HIP) em temperaturas elevadas, acima de 2000ºC. Mesmo empregando estas técnicas, é necessário o emprego de pequena quantidade de aditivos para se obter a densificação em temperaturas razoáveis de processamento.

Assim há uma constante busca para ativar a sinterização do B_4C, promovendo a densificação sem necessidade de processamento sob alta pressão e temperatura. A estratégia principal destas metodologias consiste no emprego de agentes sinterizantes ou aditivos. Diversos tipos foram estudados, tais como elementos metálicos, carbetos e óxidos de diversos elementos. O carbono é o aditivo padrão para a densificação industrial do B_4C [11].

Algumas reações químicas entre os aditivos foram identificadas através de difração de Raios-X em compósitos a base de B_4C com percentual de aditivo superior a 10%, em peso [12]. As fases formadas durante a prensagem a quente tanto podem ser mais macias como mais duras que o B_4C, por isso, é preferível se trabalhar com pequenas quantidades de aditivo (<1% peso) sem prejuízo da densificação.

Portanto é necessário a correta caracterização e a distribuição das fases presentes oriundas das reações químicas advindas das impurezas e aditivos do B_4C para compreender a sua influência nas propriedades mecânicas e desenvolver novas gerações de compósitos de B_4C com propriedades mecânicas otimizadas.

Há assim uma forte motivação para reduzir a temperatura de sinterização e simplificar o processamento sem prejudicar os níveis desejados de dureza, resistência e tenacidade. Resumidamente, as principais tendências observadas para facilitar a sinterização do carbeto de boro são as seguintes:

- ✓ Utilizar elementos químicos, como metais, óxidos ou carbetos, como aditivos para promover a densificação e/ou promover a sinterização em fase líquida sem o auxílio de pressão ("pressureless sintering");
- ✓ Aumentar a reatividade do pó com a moagem de alta energia;

- ✓ Reduzir a granulometria do pó inicial para a faixa submicrométrica.

Assim, desta maneira, o presente trabalho teve por motivação as seguintes premissas:

- ✓ Buscar alternativas para simplificar o processamento do carbeto de boro, aumentando a difusão do emprego deste material no Brasil.
- ✓ Aumentar os trabalhos na área, pois até o presente existem muito poucos estudos, em algumas instituições (IPEN, CTM/SP, CTA e UFRGS), a respeito do assunto no Brasil, sendo que a maioria destes trabalhos visou o desenvolvimento de componentes sinterizados para aplicações nucleares.
- ✓ Difundir o emprego do carbeto de boro como o elemento cerâmico nas blindagens compósitas balísticas de helicópteros, aviões e pessoais.

Para justificar tais premissas, o presente estudo empregou as seguintes metodologias:

- ✓ Avaliar a influência dos aditivos à base de carbetos metálicos – carbeto de vanádio (VC) e carbeto de cromo (Cr_3C_2) na sinterização, comparando-os com o aditivo padrão (carbono);
- ✓ Avaliar a influência da moagem de alta energia na densificação do carbeto de boro.
- ✓ Caracterizar a densidade, dureza e microestrutura das pastilhas sinterizadas de carbeto de boro.
- ✓ Empregar o método de Rietveld para avaliar as transformações induzidas pela moagem de alta energia.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CARBETO DE BORO

Os materiais mais duros conhecidos atualmente são os sólidos covalentes baseados no carbono, boro ou nitrogênio [13]. O carbeto de boro (B_4C) é o terceiro mais duro, perdendo para o diamante e para o nitreto de boro, porém apresenta a vantagem de ter um processamento relativamente mais fácil que os outros dois e de ser estável em altas temperaturas. Por causa disto é empregado como abrasivo ou material de proteção em condições severas, em blindagens leves bem como em barras de controle de reatores nucleares, por causa do isótopo ^{10}B [10]. A estrutura cristalina é romboédrica (grupo espacial $R\underline{3}m$) [14] e pode ser vista na Figura 2.1. O diagrama de fase [11] está mostrado na Figura 2.4 e nele observa-se que o carbeto de boro existe em solução sólida contendo de 8,8 a 20% at de carbono.

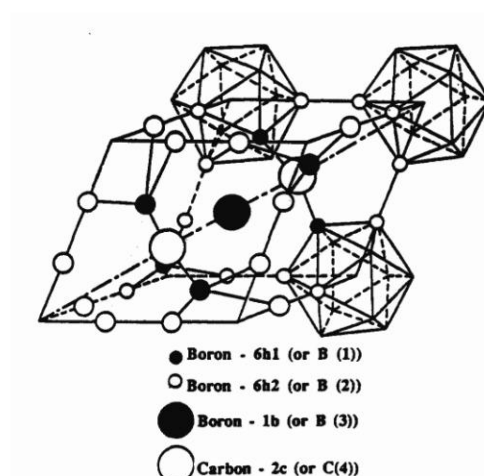


Figura 2.1– Célula unitária do $B_{13}C_2$ [14].

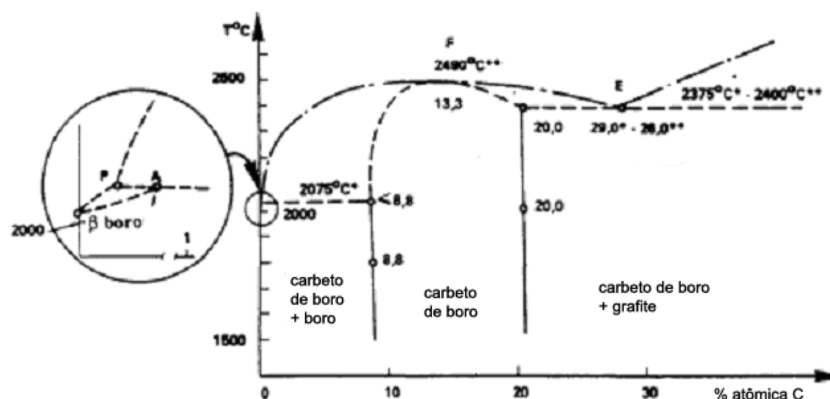


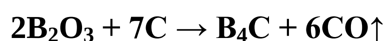
Figura 2.2 – Diagrama de fases do B_4C [11].

2.2 – PRODUÇÃO DO CARBETO DE BORO [15]

O composto B_4C foi descoberto em 1858, mas apenas em 1883 Joly e Moissan, este em 1894, prepararam e identificaram os compostos B_3C e B_6C respectivamente. Em 1934 Ridgeway sugeriu a fórmula estequiométrica B_4C, que corresponde a 20% em % atômico de carbono, conforme o diagrama de fase da Figura 2.2 e é a que se encontra em discussão até hoje.

2.2.1 – Síntese do Pó de Carbeto de Boro

O pó de carbeto de boro é produzido em escala industrial através da redução carbotérmica do óxido de boro com o coque de petróleo ou grafite. O processo é realizado em um forno elétrico de resistência, comparável ao processo Acheson. A reação ocorre entre 1500ºC e 2500ºC em duas etapas, é fortemente endotérmica e exige 1812 kJ/mol.



$$\mathbf{2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO\uparrow}$$



$$\mathbf{4B + C \rightarrow B_4C}$$

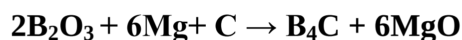
São preparadas pastilhas da mistura B_2O_3 – C e colocadas no forno elétrico a resistência. A zona central do forno atinge 2200 – 2500ºC e se forma a composição $B_{4,3}C$ e grafite livre. Esta mistura é triturada e moída para adequar o tamanho da partícula ao fim necessário. Uma lixiviação ácida pode ser realizada para eliminar as impurezas do processo. A zona externa do forno é mais fria (1200 – 2200ºC) e contém produtos não reagidos, que são reciclados.

Um forno tubular de grafite pode ser empregado no processo sob atmosfera protetora obtendo-se o B_4C estequiométrico de granulação fina (0,5 – 5,0 μm) e alta pureza. Neste caso a temperatura varia de 1600 – 1800ºC e o rendimento é inferior ao anterior. As matérias primas empregadas são o ácido bórico e como fornecedor de carbono o acetileno, açúcar de alta pureza ou etileno glicol, que reagem da seguinte maneira:



$$\mathbf{4H_3BO_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6H_2O + 6CO\uparrow}$$

Outra rota de produção é a magnesiotermia, que consiste redução do anidrido bórico com magnésio na presença de carbono, numa reação fortemente exotérmica:



$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO$$

Este processo pode ser conduzido em um forno de grafite com atmosfera de hidrogênio ou através da ignição em um único ponto. A eliminação do MgO, MgB_2, Mg remanescente se dá por lixiviação ácida com H_2SO_4 ou HCl e lavagem com água quente. O carbeto obtido é de granulação fina (0,1 – 5 μm) graças ao MgO que inibe o crescimento de grão e pode conter algum grafite livre. Após tratamento térmico sob vácuo (1600ºC – 0,01 mbar – 2h), o carbono livre, nitrogênio e magnésio são eliminados. Este processo faz com que a superfície específica se reduza de 21 m^2/g do pó inicial para apenas 5 m^2/g.

2.2.2 – Produção de Material de Alta Pureza

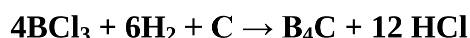
Para produção laboratorial de pequena escala, o carbeto de boro pode ser sintetizado a partir de pós de alta pureza ou na forma de recobrimentos, conforme abaixo descrito:

a) a partir dos elementos primários B e C por fusão a arco ou síntese auto propagante acima de 1100 ºC;



$$4B + C \rightarrow B_4C$$

b) por deposição de vapor químico reduzindo o tricloreto de boro na presença de carbono, em atmosfera de hidrogênio;



$$4BCl_3 + 6H_2 + C \rightarrow B_4C + 12\,HCl$$

c) por pirólise de trihaletos de boro com metano ou tetraiodeto atuando como portador de carbono, em fornos de alta freqüência. Este processo produz pós de carbeto de boro muito finos, de 20 a 30 nm e de forma esférica;


$$4B(Cl,Br)_3 + CH_4 + 4H_2 \rightarrow B_4C + 12\ HCl(HBr) \text{ – T = (entre 900ºC – 1800ºC)}$$


$$4BI_3 + CI_4 + 4H_2 \rightarrow B_4C + 31/2\ I_2 \text{ – T = (entre 900ºC – 1100ºC)}$$

A produção de pós submicrométricos por pirólise é de baixo rendimento e alto custo e o excesso de carbono livre não pode ser evitado. A vantagem de produzir pós finos e de composição bem definida é limitada pela exposição ao oxigênio da grande e reativa área superficial das partículas quando estas são expostas ao ar.

2.2.3 – Processamento no Estado Sólido do Carbeto de Boro

Na clássica revisão sobre o estado da arte do B_4C [11], no início da década de 90, estão descritas as principais rotas da obtenção do pó e o processamento do pó para a obtenção de peças cerâmicas densas. Como as rotas de obtenção dos pós já foram apresentadas, a seguir serão apresentados os métodos para a densificação:

1) prensagem à quente e prensagem isostática à quente;

São os processos empregados pela indústria para preparar peças de formas simples. Para se obter peças densas sob vácuo ou atmosferas inertes é necessário o emprego de pós finos ($< 2\ \mu m$) e puros, altas temperaturas (2100^oC-2200^oC), pressões de 30 à 40 MPa e o uso de matriz de grafite revestidas com NB por um tempo de 15 à 45 min. A densidade, a porosidade e a microestrutura final depende dos parâmetros de sinterização. A densificação por sinterização em prensagem à quente resulta de três mecanismos sucessivos:

- ✓ o rearranjo das partículas, onde a porosidade aprisionada é baixa e constante;
- ✓ o fluxo plástico, que ocasiona o fechamento dos poros;
- ✓ eliminação dos poros no final da prensagem pela diminuição da difusão volumétrica dos poros fechados.

A densificação do B_4C subestequiométrico, ou seja, aquele com menos de 20% atômico de carbono, é facilitada pela presença do C, pois este atua como aditivo. O carbono livre pode se transformar em grafite nos contornos de grão, de forma a inibir o crescimento de grão.

De um modo geral, o emprego de aditivos na prensagem à quente tem as seguintes funções:

- ✓ abaixar a temperatura de densificação;
- ✓ aumentar a resistência à oxidação e ao choque térmico;
- ✓ inibir o crescimento de grão, melhorando as propriedades mecânicas.

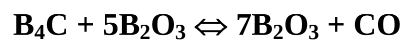
Os agentes podem ser:

- ✓ Elementos puros – Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, e Ti.
- ✓ Compostos – silicatos, BN, Mg_2O_3, Al_2O_3, silicato de sódio, $Mg(NO_3)_2$, Fe_2O_3 e outros.

2) sinterização sem pressão:

   a) Sem aditivos – neste caso a temperatura empregada (2200–2300°C) é próxima a de fusão do material (2350°C). Durante a sinterização ocorre a recristalização a partir de 1800°C e a partir de 2000°C ocorre o crescimento de grão.
   b) Usando aditivos metálicos, inorgânicos etc - uma série de aditivos foram propostos:
      - ✓ Para temperaturas abaixo de 1800°C – Cr, Co, Ni a Al_2O_3, obtendo-se densificação abaixo de 80%.
      - ✓ Para temperaturas superiores à 2150°C – Si, Al, Mg, TiB_2, CrB_2, Al, SiC, Be_2C, TiB_2 e W_2B_5.
   c) Adicionando carbono através de um precursor orgânico obtendo-se compostos de granulação fina e com densificação próxima à teórica.

A experiência acumulada nas décadas de 70 e 80 indicou que apenas um pequeno percentual de carbono adicionado ao pó submicrométrico aumenta a densificação, obtendo-se taxas superiores a 95% da teórica. A principal limitação para a densificação do B_4C é a contaminação de oxigênio, especificamente o óxido bórico formado na superfície da partícula. Em combinação com o B_4C, tanto o B_2O_3 como o O_2 residual na atmosfera sinterizante podem gerar subóxidos, como mostrados nas reações:

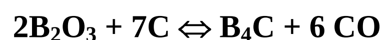


$$\mathbf{B_4C + 5B_2O_3 \Leftrightarrow 7B_2O_3 + CO}$$



$$\mathbf{2B_4C + 5O_2 \Leftrightarrow 8BO + 2\ CO}$$

Estes subóxidos de boro são voláteis e transportam B e C através da fase vapor. Infelizmente a fase vapor apenas redistribui matéria para os pescoços entre as partículas de pó sinterizadas ao invés de promover a aproximação do centro do grão, que é o principal mecanismo para a densificação. O transporte pela fase vapor no B_4C apenas torna a microestrutura grosseira, reduzindo a força motriz para a sinterização e aumentando o caminho de difusão. O aspecto primário para maximizar a densificação é se obter uma pequena razão entre a energia superficial e a energia do contorno de grão, caracterizada por grandes ângulos diedrais. Assim a densificação do B_4C é espontânea, excluída o efeito prejudicial do B_2O_3. O processo mais adequado para eliminá-lo é a reação:



$$\mathbf{2B_2O_3 + 7C \Leftrightarrow B_4C + 6\ CO}$$

2.2.4 – Aditivos para a Sinterização do Carbeto de Boro

A predominância das ligações covalentes no B_4C que por um lado conferem grandes propriedades para aplicações de alta performance por outro dificultam enormemente o seu processamento. Este exige o emprego de pressão e altas temperaturas, sob atmosfera controlada.

Diversas metodologias para ativar a sinterização do B_4C tem sido pesquisadas [12], de forma a promover a densificação sem necessitar utilizar equipamentos de processamento, com o auxílio de pressão e altas temperaturas. A estratégia principal destas metodologias consiste no emprego de agentes sinterizantes ou aditivos.

Uma forma ainda não muito explorada de se aditivar o B_4C é baseada na reatividade entre o B_4C e os carbetos de metais de transição. Esta reatividade entre o B_4C e os carbetos do tipo MC, onde M denota os metais de transição dos grupos IV – VI é confirmada pelo diagrama de fase B – C—Ti [16] e promove a seguinte reação:



$$\mathbf{B_4C + 2\,MC \Leftrightarrow 3C + 2\,MB_2}$$

A vantagem de se empregar o carbeto metálico MC como agente sinterizante do B_4C é pelo fato deste possui similaridade química com o B_4C. Desta forma, o MC dá menos problemas do que o emprego de resinas ou carbono amorfo. Para se compreender o equilíbrio entre as fases resultantes da aditivação do B_4C, há que se estudar a afinidade química do elemento metálico para formar boretos/carbetos binários ou compostos ternários com o B_4C. Rogl [17] classificou em 4 diferentes grupos (A-D) de acordo com a relação entre as fases formadas.

Radev [18] empregou carbetos de metais de transição (TiC, VC, Cr_3C_2 e WC) como aditivos e, também, pós submicrométricos obtidos por intensa moagem mecânica em moinhos planetários centrífugos. Após a moagem os pós ficaram ultrafinos e com grande área superficial. Estes fatores aliados à ativação mecanoquímico da moagem, determinaram a atividade do material na sinterização, que foi realizada por prensagem a quente. O emprego de aditivos de carbetos de metais de transição (grupo IV – VI) aliado com métodos físicos e químicos de ativação é uma das alternativas empregadas para se obter materiais densos.

Melo [19] estudou o efeito de aditivos na sinterização do B_4C. Ele empregou dois tipos de aditivos: um material covalente, o C, que é um aditivo consagrado e óxidos (Al_2O_3 e o B_2O_3). O objetivo de empregar óxidos foi verificar a influência da formação de fases líquidas na promoção da densificação. Foi verificado que a adição de C_{amorfo} promove a densificação por retardar os processos de coalescimento, favorecendo os mecanismos de transporte de massa contorno de grão $\rightarrow$ superfície, que são densificantes. A adição de óxidos promoveu a densificação, abaixando a temperatura de sinterização e não comprometeu a dureza do material. Entretanto, a tenacidade à fratura do material resultante foi extremamente baixa. Melo também avaliou a influência de

aditivos metálicos (Ti e Ni), os quais demonstraram ser efetivos em reduzir a temperatura de sinterização, sem alterar a dureza do material.

Sigl [16] utilizou como aditivo o TiC, que é bastante atrativo dado o seu custo relativamente baixo e a sua similaridade química com o B_4C. Outra vantagem significativa do TiC é a possibilidade da formação de TiB_2 como fase de reforço microestrutural *in situ.* Ele também observou como vantagens adicionais deste aditivo a remoção do B_2O_3 e a retardação do crescimento de grão, similar a obtida utilizando C_{amorfo} de aditivo.

Deng et al. [20] estudou a formação de compósitos cerâmicos a base de B_4C, utilizando (W e Ti)C como aditivos em solução sólida e empregando prensagem à quente. A taxa de densificação aumentou com o aumento do teor de aditivos.3 A temperatura de sinterização abaixou de 2150°C, para o B_4C monolítico, para 1850°C, para os compósitos. Ele também observou um aumento da resistência à flexão e da tenacidade à fratura com o aumento do teor de aditivos, entretanto a dureza diminuiu.

Levin [21] utilizou TiO_2, um óxido como aditivo do B_4C e obteve também um compósito bifásico consistindo de TiB_2 e B_4C subestequiométrico. A temperatura de sinterização baixou para aproximadamente 2100°C.

Wen et al. [22] desenvolveram uma rota de sinterização empregando baixas temperaturas e que possibilitasse o aumento da tenacidade a fratura de compósitos a base de B_4C, para ser empregado em aplicações práticas. Para isto, o WC foi empregado como aditivo junto com pequenas adições de Co. A função deste aditivo metálico é formar uma fase transiente líquida durante a sinterização, beneficiando a densificação.

Li et al. [23] desenvolveram um compósito Ti – B – C obtido a partir da prensagem a quente de Ti/B_4C. A temperatura de sinterização foi de 1800°C sob 35 MPa de pressão. A microestrutura obtida foi reforçada *in situ*, através da formação de placas de TiB_2. A morfologia de placas dos boretos resulta da reação direcional do metal com o B_4C. Esta morfologia foi obtida também por Johnson [24], onde o reforço era de ZrB_2 numa matriz de ZrC, obtida através da reação de Zr com B_4C. A tenacidade do cerâmico reforçado por placas foi de cerca de 11 MPam$^{1/2}$. Barsoum [25] prensou a quente B_4C com Ti (1600°C por 4 horas) obtendo um compósito reforçado por placas com resistência a flexão de 590 MPa e tenacidade de 5,6 MPam$^{1/2}$. A fase de reforço era Ti_3B_4.

Zhang et al [26] sintetizou TiB_2 como reforço através da reação de Ti, Si, e B_4C a prensado a quente a 2000^oC e 30 MPa. A resistência à flexão obtida foi de 680 MPa e tenacidade de $6,9MPam^{1/2}$.

Tuffé et al [27] estudaram compósitos de B_4C-TiB_2 com adição de WC e Fe oriundos da moagem em moinho atritor e obtiveram densidades de até 99%, empregando prensagem à quente (1800^oC e 50 MPa).

Krstic [28] reportou o uso de diferentes agentes sinterizantes, tais como o C, os metais Mg e Al, TiB_2 e constatou que mesmo se empregado tais aditivos, havia a necessidade de se utilizar temperaturas acima de 2000^oC. Baseado no bem sucedido emprego de TiO_2, observou uma forte redução da temperatura de sinterização e o aumento da resistência graças ao aumento do transporte de massa causado pela reação *in situ*:



$$\mathbf{B_4C + 2TiO_2 + 3C \Leftrightarrow 2Ti\,B_2 + 4\,CO}$$

As finas partículas de TiB_2 se formam no contorno de grão do B_4C. Tais partículas promovem a transferência de massa reduzindo a temperatura de sinterização. No decorrer da sinterização ocorre substancial coalescimento destas partículas, promovendo o aumento de resistência e tenacidade à fratura do B_4C, através do mecanismo de tensão compressiva residual. Daí ele concluiu ser o TiB_2 um importante aditivo tanto para melhorar a sinterabilidade como as propriedades mecânicas do B_4C. Os compósitos TiB_2 – B_4C obtidos obtiveram densidade de até 97,5% sem o auxílio de pressão.

Kim et al. [29] analisando os efeitos dos aditivos na sinterização e densificação do B_4C, observou que mesmo eles sendo empregados, ainda assim havia a necessidade de se empregar altas temperaturas e pressão no processamento. Significativa melhora na sinterização foi obtida com o emprego de carbono e também de elementos metálicos e carbetos metálicos. Entretanto, a adição de fases metálicas com baixo ponto de fusão geralmente reduz as propriedades mecânicas dos cerâmicos duros. Também o emprego de óxidos como aditivo era raro, devido à instabilidade química do B_4C com os óxidos. Nesse trabalho ele empregou ZrO_2 como aditivo de sinterização do B_4C. A reação entre ambos promove a densificação do corpo tanto na sinterização sem pressão quanto na com pressão. A possível reação pode ser da seguinte forma:



$$4\ B_4C + 5ZrO_2 \Leftrightarrow 5ZrB_2 + 4\ CO + 6\ BO$$

A resistência à flexão e a tenacidade à fratura melhoraram significativamente com a adição de ZrO_2. O aumento da tenacidade foi tributado à interação da trinca com a 2ª fase ZrB_2 ou à deflexão da trinca devido à diferença de coeficiente de expansão térmica. Ele concluiu também que a densidade é muito mais importante para as propriedades mecânicas do produto obtido sem o auxílio de pressão do que as fases de reforço de ZrB_2.

Kim et al [30], em outro trabalho, estudou o efeito da adição de Al_2O_3 na densificação e nas propriedades mecânicas do B_4C. Ele reportou que ocorre uma reação química entre ambos para formar $AlB_{12}C_2$, que aumenta a densificação por reduzir a barreira de difusão. A justificativa para o emprego da Al_2O_3 é que como a sinterização no estado sólido não é favorecida, pois o coeficiente de auto difusão do B_4C é baixo, há que se empregar aditivos que facilitem a densificação. O emprego de elementos metálicos permite a formação de fase vítrea no contorno de grão, facilitando a densificação, porém deteriorando a principal propriedade característica do B_4C, a dureza. A adição de SiC, TiC e outros efetivos aditivos do B_4C promovem a densificação porém acabam exigindo altas temperaturas e eventualmente o uso de pressão. Assim, ele optou por um óxido como aditivo o que não é muito comum no caso do B_4C. A resistência à flexão e a tenacidade à fratura melhoraram com a adição de Al_2O_3. O aumento da tenacidade foi tributado à interação da trinca com a 2ª fase ou à deflexão da trinca devido à diferença de coeficiente de expansão térmica.

Goldstein [31], após os trabalhos de Krstic [28] e Levin [29], obteve compósitos a base de B_4C reforçados *in situ* com ZrB_2, adicionando YTZP (ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3). Os resultados são expressivos, pois a sinterização ocorreu sem o auxílio de pressão e a temperatura empregada foi da ordem de 2160°C, obtendo-se densificação superior a 95% e alta dureza. Assim, ele confirmou que óxidos (TiO_2, ZrO_2) de elementos de transição reagem com o B_4C, gerando compósitos densos e reforçados *in situ* do tipo B_4C/TrB_2 (Tr – elemento de transição), abrindo um promissor caminho de investigação.

Speyer e Lee em trabalhos recentes [32, 33] utilizou um processamento alternativo para a sinterização do B_4C. Ele empregou atmosfera redutora (H_2) para

extrair a camada superficial de B_2O_3, promovendo o início da sinterização em temperaturas mais baixas, já que o início da densificação do B_4C se dá em 1800°C quando o B_2O_3 presente na superfície da partícula se volatiliza ou se combina com outros elementos. O coalescimento da microestrutura foi evitado empregando um ciclo rápido de aquecimento.

Wolffe et al [34] utilizaram os príncipios da sinterização reativa do SiC (Reaction Bonded Silicon Carbide - RBSC), conhecida desde a década de 60, para desenvolver o B_4C por sinterização reativa (Reaction Bonded Boron Carbide). A principal vantagem do RBSC é a possibilidade de fabricar o produto próximo a sua forma final (near net shape), com ótimo controle dimensional, pois sua variação volumétrica é muito pequena. O processamento exige baixa temperatura e não necessita do uso de pressão. No entanto sua microestrutura é grosseira, não se prestando para aplicações estruturais. Esta dificuldade foi contornada através do emprego de pré-formas com tamanho de partícula máximo de 45 μm, tanto para o RBSiC quanto para o RBB_4C.

Embora tais aditivos e a ativação mecanoquímica descritos nesta seção favoreçam a densificação do B_4C, eles podem promover a formação de fases no contorno de grão e uma variedade de precipitados oriundos de reações químicas complexas durante a prensagem a quente. Conseqüentemente a tenacidade à fratura, resistência e propriedade mecânica dinâmica pode ser afetada.

A caracterização de tais fases através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura é difícil visto que tanto o tamanho como a fração volumétrica é extremamente pequena. Algumas reações químicas foram identificadas através de difração de Raios-X em compósitos a base de B_4C com percentual de aditivo superior a 10%, em peso [12] (xx McCauley 2005), como TiC, TiO_2 e MoC. Os produtos formados são boretos como TiB_2, MoB_2 e que variam de acordo com a quantidade e o tipo de processamento. As fases formadas durante a prensagem a quente tanto podem ser mais macias como mais duras que o B_4C, por isso, é preferível se trabalhar com pequenas quantidades de aditivo (<1% peso) sem prejuízo da densificação.

2.3 – SINTERIZAÇÃO

O processo físico de densificação dos componentes cerâmicos de engenharia é a sinterização, que envolve o manuseio e o processamento de pós. A compreensão dos fundamentos básicos é fundamental para se entender o processo e obter um produto de qualidade.

Sinterização é o processo em que um compacto de pós é transformado em um sólido rígido através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômico, associado a altas temperaturas onde predominam os processos difusivos [35].

O processo é visto esquematicamente na Figura 2.3. As principais variáveis do processo são: composição química, tamanho do pó e distribuição granulométrica do pó inicial, atmosfera de sinterização, tempo, temperatura e taxa de aquecimento.

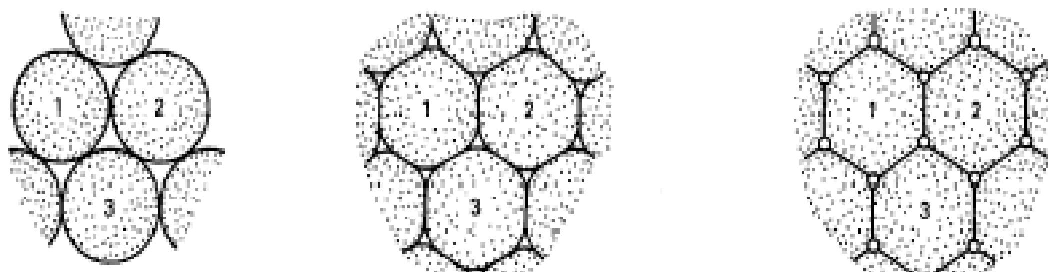


Figura 2.3 – Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos.

A força motriz do processo é o decréscimo da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões isto traz como conseqüência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso, conforme a Figura 2.4. A força motriz pode aproximadamente ser considerada como sendo a razão entre a energia superficial e o volume da partícula [36].

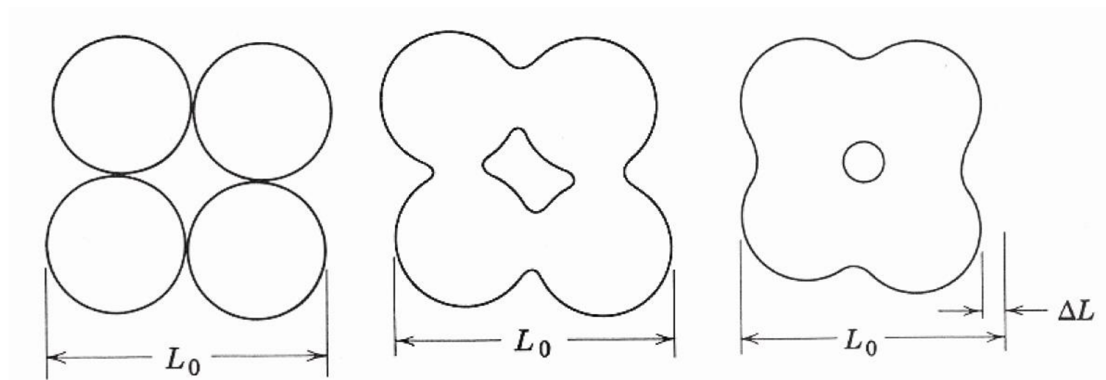


Figura 2.4 – Exemplo esquemático de fechamento dos poros durante a sinterização.

$$\frac{E_{superficial}}{Volume} = \gamma * (4\pi r^2)/(4\pi r^3/3) = 3\gamma / r$$

onde:

r → raio da partícula

γ → energia superficial da partícula

2.4 – SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Basicamente o processo pode ser dividido em 3 estágios: inicial, intermediário e final, como vistos esquematicamente na Figura 2.5. Para compreender a cinética, ou seja, o que ocorre durante a sinterização é necessário medir a contração volumétrica, o tamanho dos grãos e dos poros em função das variáveis do processo tais como: temperatura, tempo, taxa de aquecimento, atmosfera e tamanho do pó inicial. A técnica experimental mais adequada para realizar o estudo é a dilatometria. Nesta técnica o comprimento de uma peça é medido em função do tempo e da taxa de aquecimento/resfriamento.

Durante o estágio inicial surgem as ligações entre as partículas nas regiões de contato, aumentando até formar o pescoço entre elas. Com o avanço do processo os poros diminuem, reduzindo muito a taxa de sinterização e tornando-a muito sensível à morfologia do contorno de grão/poro. O fenômeno característico do estágio inicial ocorre enquanto que a razão entre a largura do pescoço e o tamanho do grão for menor

que 0,3. Neste estágio a cinética é dominada pelo gradiente de curvatura próximo ao pescoço. Os poros são abertos e totalmente interconectados, porém sua forma não é suave.

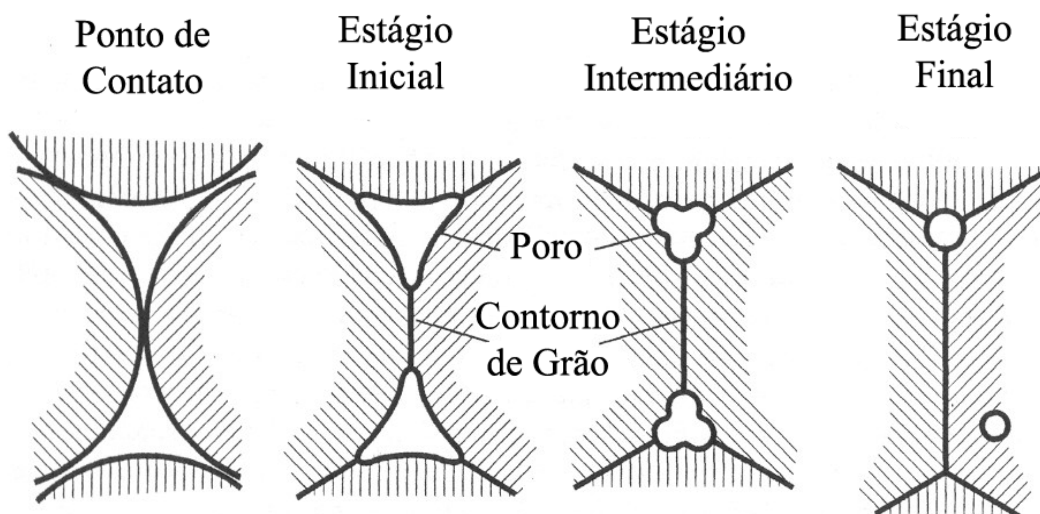


Figura 2.5 – Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final.

No estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em locais isolados da estrutura. O crescimento do grão e a separação dos poros do contorno de grão prejudicam a densificação do compacto. A rede de poros cilíndricos interconectados se transforma em poros esféricos isolados quando a densidade atinge cerca de 95% da densidade teórica.

A partir daí a taxa de densificação diminui bastante e se torna muito lenta, pois os gases aprisionados limitam a densificação final. Para que isto seja suprimido, realiza-se a sinterização assistida por vácuo, desde que o compacto não se decomponha ou se evapore. A densidade total ou plena é atingida quando os processos atômicos associados ao crescimento do grão são minimizados e aqueles associados a densificação são favorecidos.

O crescimento de grão ocorre a partir do último estágio durante o qual os poros tornam-se esféricos e isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nesta etapa. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. A densificação torna-

se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros. Qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação.

Concluindo, a sinterização é a etapa mais importante no processamento de materiais cerâmicos. É nesta etapa que a massa de partículas já conformada ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais. O estudo desta etapa consiste em relacionar o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) às características dos pós usados (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas), considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização.

2.5 – MECANISMOS ATÔMICOS DE TRANSPORTE DE MASSA

Na realidade não existe uma distinção exata entre os estágios. Há apenas uma divisão baseada em aspectos visuais. O estágio inicial corresponde a uma microestrutura grosseira com grandes gradientes de curvatura, sendo que a razão de aspecto do pescoço e a contração são pequenas, além do tamanho de grão ser da ordem do tamanho inicial da partícula.

Há caminhos distintos para o transporte de massa durante a sinterização, distinguindo-se entre si o fato de serem processos superficiais ou volumétricos. Estes promovem a densificação enquanto que os superficiais contribuem para o crescimento do grão ("*coarsening*"). A força motriz para os mecanismos de transporte que geram o fluxo de massa é baseada em mecanismos atômicos e tais mecanismos estão explicitados de forma didática na Figura 2.6 e na Tabela 2.1 [38]. Este último correlaciona os mecanismos de transporte de massa com a densificação do material. A maioria dos modelos de sinterização no estado sólido consiste em sinterizar duas esferas, obtendo-se uma relação explicitada na equação abaixo e cujos expoentes obtidos em experimentos estão explicitados na Tabela 2.2.

$$\frac{r^n}{a^m} = f(T) * t$$

onde:

r → raio do pescoço

a	→	raio da partícula
f(T)	→	função da temperatura
T	→	tempo de sinterização
n, m	→	expoentes para os diferentes mecanismos

Por causa da complexidade da geometria poro/partícula, dos processos de transporte de massa e dos estágios de sinterização, há um expressivo aumento do uso de simulação numérica para prever o comportamento dos sistemas de sinterização. A principal vantagem é evitar medidas de laboratório caras e exaustivas.

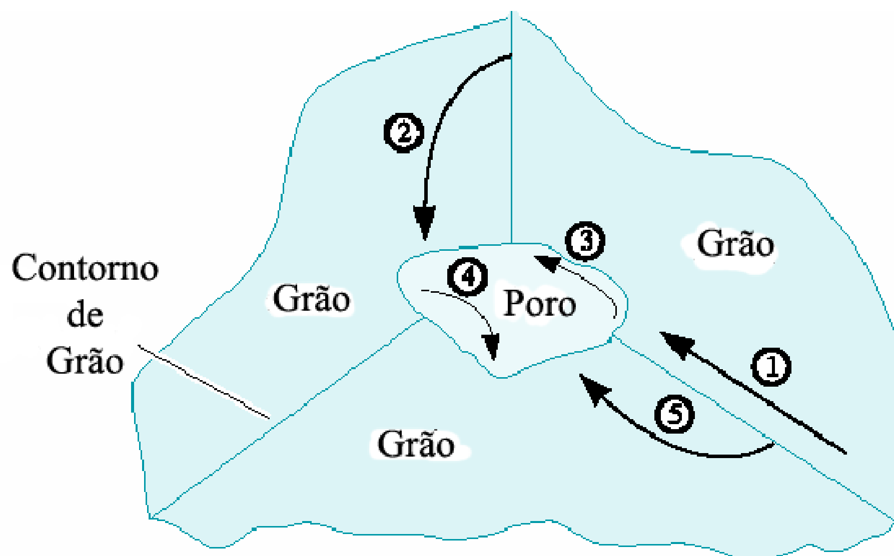


Figura 2.6 – Mecanismos de transporte de massa associados a sinterização: (1) Difusão no contorno de grão, (2) Difusão na rede, (3) Difusão superficial, (4) Evaporação - condensação, (5) Difusão pelo volume [38].

Tabela 2.1 – Mecanismos de transporte de massa associados a densificação.

Número	Mecanismo de Transporte	Origem	Destino	Densificação
1	Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Sim
2	Difusão na rede	Superfície	Pescoço	Sim
3	Difusão superficial	Contorno de grão	Pescoço	Sim
4	Evaporação- condensação	Superfície	Pescoço	Não
5	Difusão pelo aglomerado	superfície	Pescoço	Não
7	Fluxo viscoso	Rearranjo de partículas		Sim
8	Fluxo plástico	Rearranjo de partículas		Sim

Tabela 2.2 – Valores associados aos mecanismos de transporte [38].

Número	Mecanismo de Transporte	n	m	Densificação
1	Difusão no contorno de grão	6 - 7	3	Não
2	Difusão na rede	4 –5	2	Sim
3	Difusão superficial	3	1	Não
4	Evaporação- condensação	4 –5	2	Sim
5	Difusão pelo aglomerado	4 – 5	2	Sim
6	Fluxo viscoso	2	1	Sim
7	Fluxo plástico	2	1	Sim

O transporte pelo volume favorece a contração e a densificação do material. A massa se origina no interior e se deposita no pescoço através dos seguintes mecanismos de transporte: difusão pela rede, difusão pelo contorno de grão, fluxo plástico e viscoso. A difusão pela rede é relativamente importante para a densificação da maioria dos materiais cerâmicos. Como ambos os mecanismos promovem o crescimento do pescoço, a principal diferença se dá na densificação durante a sinterização. Geralmente os processos de transporte pelo volume são mais ativos em altas temperaturas.

Ashby et al [39] desenvolveram as leis constitutivas para a sinterização de pós. Eles consideraram que o corpo estava sujeito a pressões hidrostáticas e a densificação durante o 1º e 2º estágio é resultante da fluência assistida por discordâncias dos grãos e do transporte difusional direto do material. Ele combinou estes modelos com modelos que levam em conta o aprisionamento dos poros no crescimento de grão. Também do mesmo autor, o desenvolvimento dos mapas de prensagem isostática à quente (*"HIP diagrams"*), utilizados para selecionar a temperatura e pressão necessárias para se alcançar o estágio final.

Kuhn e McMeeking [40] desenvolveram modelos multiaxiais para a compactação durante o estágio 1 e Pan e Cocks [41] e Riedel [42] desenvolveram modelos para o estágio 2. Ma [43] demonstrou que para alumina com tamanho de partícula menor de 3 μm, o contorno de grão não funciona como fonte ou sumidouro das espécies difundidas pois a cinética da sinterização é governada pelas reações interfaciais. Cocks [44] desenvolveu modelos para a compactação durante o estágio 1 baseado neste fenômeno e Pan e Cocks [41] desenvolveram para o estágio 2. Du e Cocks [45] combinaram estes modelos com os de crescimento de grão e avaliaram a

interação entre a densificação e os processos de crescimento de grão. Ma [43] modificou os mapas de Ashby, incorporando estes processos.

O modelo de Fleck et al [46] preconiza que os contatos entre as partículas são do mesmo tamanho e que a resposta do material pode ser expressa em termos da densidade relativa do compacto. Stortakers et al [47] considerou prioritariamente o processo de fluência em estado estacionário das partículas e Cocks [48] incluiu os processos difusionais neste modelo e obteve boas correlações para o estágio 1.

Algumas equações analíticas para a sinterização foram propostas por Ashby [39], McMeeking e Kuhn [49], Riedel et al [50] e Cocks [51]. Este último demonstrou que a expressão para o estágio 1 não depende da distribuição de tamanhos de pescoço e é apenas função do tamanho médio do pescoço, o qual pode ser relacionado com a densidade relativa do compacto. Para uma dada densidade, o potencial de sinterização é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Os modelos do estágio 1 são baseados em distribuições de partículas esféricas e os do estágio 2 são baseados em uma distribuição uniforme dos tamanhos dos poros.

Lim et al [52] demonstraram que compactos de alumina feitos a partir de partículas com tamanho único e processados de forma a evitar aglomerados podem ser sinterizadas e alcançar a densidade máxima em temperaturas menores e em tempos mais curtos que os convencionais, confirmando o preconizado nos modelos acima.

Olevsky [53] observou que a cinética da sinterização não depende apenas de fatores intrínsecos de material mas também de fatores macroscópicos externos. Dentre eles podemos citar a pressão aplicada, constrições cinemáticas e heterogeneidade das partículas. Ele aplicou a teoria da mecânica do contínuo à sinterização, que foi aplicada com sucesso na compactação de corpos porosos. Esta proposição baseia–se no emprego da teoria da deformação plástica e da deformação viscosa não linear de corpos porosos. Ele denominou de teoria do contínuo para a sinterização.

Nos materiais convencionais, o potencial de sinterização é bem menor que o previsto por esses modelos. A razão para isto é que durante os estágios preliminares os poros dentro de aglomerados sinterizam rapidamente e desaparecem. Os poros interaglomerados são bem maiores e podem crescer durante os estágios preliminares, como resultado de uma sinterização não homogênea advinda da distribuição do tamanho de partículas e da variação da cinética de difusão em superfícies diferentes e em regiões

de contato. O tempo para se alcançar a densificação plena é determinado pelo tempo necessário em eliminar estes poros grandes. Este é o estágio dominante do processo e qualquer modelo de sinterização deve levar em conta o comportamento dos poros grandes. Lange [54] examinou a estabilidade dos poros grandes e a sua influência no processo de sinterização. Considerando arranjos regulares de grãos uniformes em torno de um poro e examinando a termodinâmica do processo eles demonstraram que um poro só pode contrair se possuir menos de 7 vizinhos, em duas dimensões. Os argumentos foram que um poro grande para sinterizar, o grão deve crescer e o poro só contrairá quando o número de coordenação ficar abaixo deste valor. Portanto, a sinterização é controlada pela cinética do crescimento de grão. Ele realizou uma série de experimentos onde eles introduziram uma série de poros grandes artificialmente dentro de um compacto através da mistura de bolhas poliméricas ao pó. Dois pós foram escolhidos, um com o tamanho de partícula bem menor que os poros grandes e outro ligeiramente menor. O pó de granulação fina sinterizou mais rápido do que o de granulação grosseira pois a estrutura dos grãos em torno do poro não é regular. Assim, a estrutura irregular promove o rearranjo difusional do material. Se o compacto encontrar um mecanismo tal que permita a contração acompanhada da redução de energia do sistema, então o compacto sinterizará. O potencial de sinterização pode ser determinado simplesmente pela determinação da variação da energia livre de Gibbs *G*, para uma pequena mudança de volume do poro quando o compacto está sujeito a uma tensão remota média σ_m. A variação de energia quando um pequeno volume do poro aumenta de *dV* é, conforme a Figura 2.7:

$$dG = (\gamma_{SV} - \gamma_{CG} / 2)dA - \sigma_m dV = \gamma_{SV} (1 - \cos\phi)da - \sigma_m dV$$

onde:

γ_{SV} e γ_{CG} → Energia superficial e do contorno de grão, respectivamente;

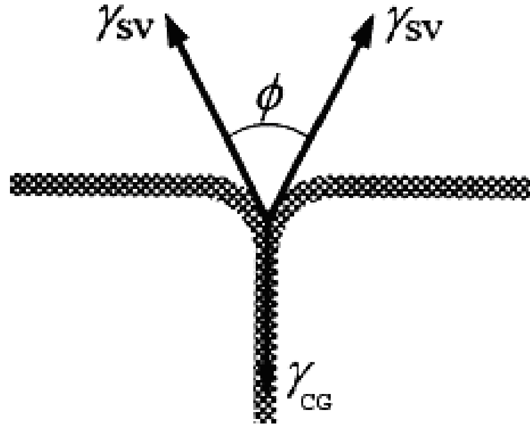
2Φ → Ângulo diedral.

Considerando que os poros permanecem esféricos a medida que crescem, então *dA=2dV/r* e a equação se torna:

$$dG = \left[\frac{2\gamma_{SV}}{r} (-\cos\phi) - \sigma_m \right] dV$$

Como *dV* é arbitrário, *dG* só pode se tornar negativo quando:

$$\sigma_m \geq \frac{2\gamma_{SV}}{r} (-\cos\phi) = \sigma_s$$



$$\gamma_{CG} = 2\gamma_{SV} \cos\phi / 2$$

Figura 2.7 – Ângulo diédrico de equilíbrio entre o contorno de grão (CG) e a interface sólido/vapor.

Portanto, o potencial de sinterização σ_s depende apenas do tamanho do maior poro. Quanto maior o tamanho do poro menor o potencial de sinterização e menor também a taxa de sinterização. Esse potencial é independente do tamanho de grão e do mecanismo responsável pelo processo de densificação embora exerça uma forte influencia na cinética e conseqüentemente, na taxa de sinterização.

Assim a condição necessária para ocorrer a sinterização é que a energia do contorno de grão γ_{CG} seja menor que duas vezes a energia superficial da interface sólido/vapor γ_{SV}, o que implica que o ângulo diédrico ϕ mostrado na Figura 2.7 seja menor que 180°. Para a maioria dos óxidos, este ângulo é da ordem de 120° o que significa que γ_{gb}/γ_{SV} é da ordem de 1,0 ao contrário dos sistemas metálicos em que a razão está na faixa de 0,25-0,5.

Portanto, concluindo resumidamente, a densidade plena ou máxima só é obtida quando os processos associados com o crescimento de grão são suprimidos enquanto que aqueles associados com a densificação são favorecidos. Um fator importante para

compreensão é o efeito da curvatura no potencial químico dos íons e átomos no sólido. A curvatura causa variações locais de pressão e de concentração de lacunas. Numa superfície convexa a pressão parcial é maior e a concentração de lacunas é menor que na superfície côncava. Há assim uma força motriz que induz os átomos a migrarem da superfície convexa para a côncava, ou seja, dos picos para os vales.

Na realidade, como a maioria dos modelos consiste em aproximar a estrutura sinterizante como sendo constituída somente de poros cilíndricos e esféricos para os estágios intermediário e final e para o estágio inicial as partículas são consideradas esféricas, existem diversos modelos para cada um dos estágios e sendo que, além disso, os modelos consideram apenas um material presente no sistema, a maioria dos modelos não se ajusta aos resultados experimentais. Na Figura 2.8 são mostradas as geometrias dos poros após a sinterização [55]. Observa-se que poros no interior do grão são esféricos enquanto que os situados nas faces e arestas apresentam a forma lenticular e aqueles situados nas junções dos grãos apresentam a forma de tetraedros arredondados.

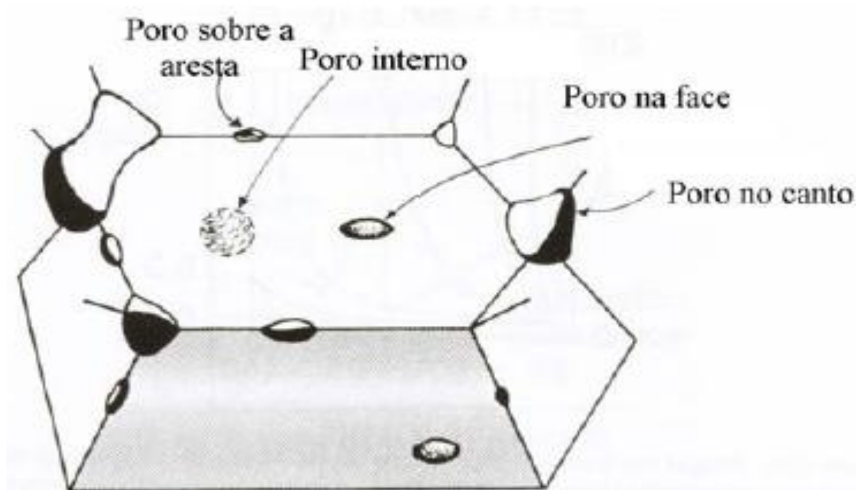


Figura 2.8 – Localização dos poros após a sinterização completa. [55]

A eliminação dos poros isolados se dá por intermédio de um ou mais mecanismo de transporte de matéria, em função de sua localização [55]. Caso a mobilidade do poro for mais lenta que o do contorno de grão em crescimento, o poro tende a ficar isolado no meio do grão, implicando em uma lenta densificação já que a sua eliminação se dará tão somente por difusão através da rede. Por outro lado, caso a mobilidade do poro seja elevada, o poro pode permanecer unido ao contorno de grão, resultando em uma densificação rápida, já que os poros serão eliminados pela difusão na

rede e/ou pelo contorno de grão. A mobilidade do contorno de grão depende da taxa de difusão dentro do contorno de grão enquanto a mobilidade do poro depende da curvatura do poro e dos mecanismos de transporte de matéria. Em geral os aditivos de sinterização favorecem a densificação quando:

1. diminuem a taxa de crescimento (*"coarsening"*) nos estágios iniciais da sinterização
2. aumentam a taxa de densificação
3. diminuem a taxa de crescimento do grão
4. aumentam a mobilidade do poro para que não ocorra a separação poro-contorno de grão.

2.6 - SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR FASE LÍQUIDA

Existem algumas tendências para favorecer a densificação de produtos, sendo que a principal delas é o uso de aditivos para estabilizar uma fase ou formar uma fase líquida intergranular, promovendo a densificação e reduzindo a temperatura de processamento.

A sinterização assistida por fase líquida (SFL) é uma opção atraente para os cerâmicos estruturais, pois se atingem num rápido ciclo de processamento, alta densificação e excelentes propriedades mecânicas do sinterizado.

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e no aspecto final da estrutura sinterizada.

Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos.

Os mecanismos de densificação atuantes aqui são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhabilidade, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Em todo caso, existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, estas forças de capilaridade promovem um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura. A Figura 2.9 ilustra esquematicamente as etapas da sinterização assistida por fase líquida.

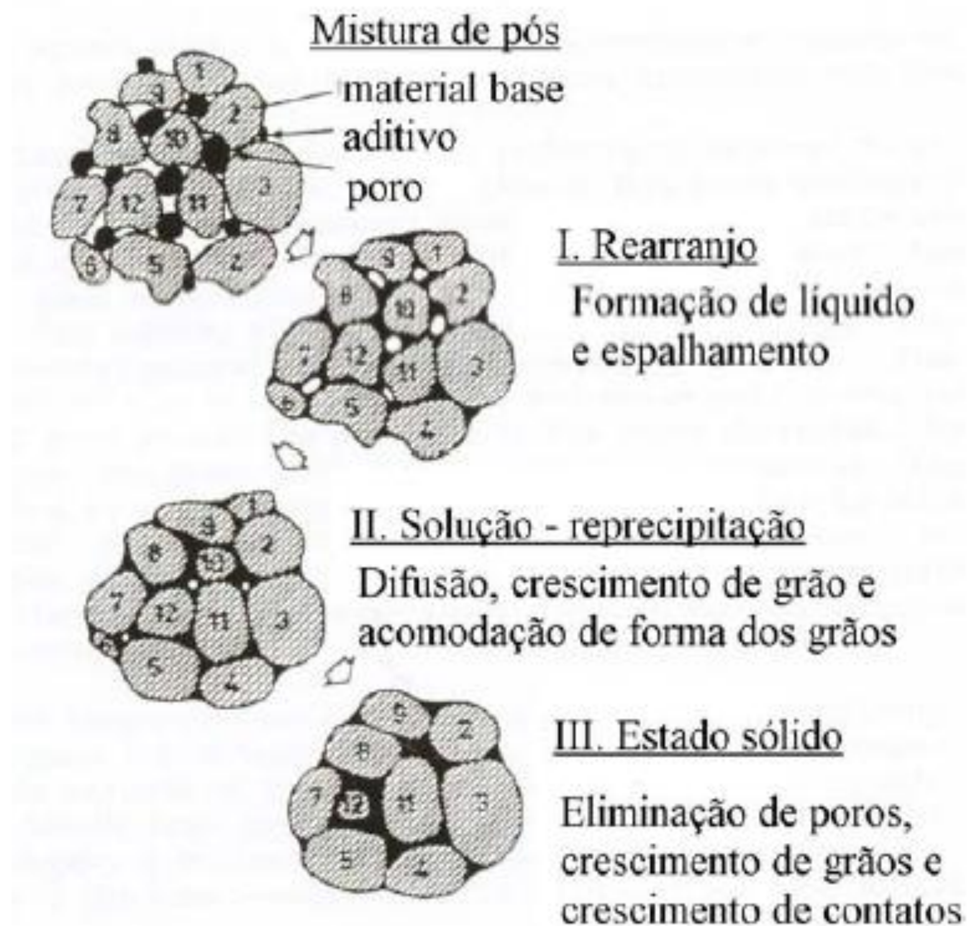


Figura 2.9 – Representação esquemática da sinterização assistida por fase líquida [55].

2.7 - SINTERIZAÇÃO REATIVA

Esta técnica de sinterização diferencia-se das demais antes apresentadas por utilizar uma reação entre os componentes do material para auxiliar o processo de sinterização. Reações entre componentes podem criar novas fases, com diferentes molhabilidades, energias superficiais e difusividades, gradientes de composição, que promovem difusão atômica; e liberação de energia, se a reação é exotérmica, que aumenta a temperatura da amostra, aumentando conseqüentemente a difusão atômica sem que seja necessário maior gasto de energia no forno de sinterização. É claro que somente aqueles sistemas que apresentam reações entre componentes que contribuam para o processo de sinterização podem ser assim sinterizados, pois existem também sistemas reagentes cujos resultantes se opõem à cinética de sinterização, de modo que pode ser impossível sinterizar tais sistemas. Este tipo de sinterização não requer equipamentos especiais, podendo ser conduzido em fornos resistivos normais.

2.8 - SINTERIZAÇÃO SOB PRESSÃO

O emprego de pressão facilita a densificação de materiais de difícil sinterização. Desta forma, a combinação de temperatura e pressão promove a densificação. A temperatura promove o transporte do material, com a pressão o intensificando, por deslizamento ou deformação plástica das partículas.

Existem três modos de sinterização sob pressão: a prensagem isostática à quente (HIP – hot isostatic pressing), a prensagem uniaxial à quente (HP - hot pressing) e a sinterização sob pressão de gás (Gas Pressure Sintering – GPS). Quando se comparam os fornos usados para sinterização sem pressão, que são fornos resistivos, com os que empregam pressão, que ainda tem atmosfera controlada, observa-se que estes são mais complexos, a operação é bem mais dispendiosa, difícil e a operação também não é versátil, onerando demais o produto.

A prensagem uniaxial à quente (HP) faz uso de um prensa uniaxial com um forno resistivo acoplado. O sistema deve estar protegido por atmosfera inerte. A produção é baixa e os produtos são limitados pela forma dos moldes.

A prensagem isostática à quente (HIP), mostrada na Figura 2.10 consiste de um vaso de pressão com elementos de aquecimento. A pressão é transmitida ao compacto através da colisão de moléculas, ou átomos de gases, normalmente argônio, na superfície da amostra. Desta forma, o compacto sofre pressão de todos os lados. A operação desta prensa é extremamente complicada, pois para que a pressão do gás atue nas peças, que estão com porosidades abertas, faz-se necessário o uso de uma matriz selada. Esta matriz deve ser deformável e resistir a altas temperaturas e normalmente são de metais refratários. Os pós são colocados dentro da matriz que é selada e prensada. Após a prensagem, deve-se separar a matriz, com o ajuda de agentes químicos. Portanto, tudo isso torna o processo dispendioso e de difícil manipulação, tanto antes como depois da sinterização.

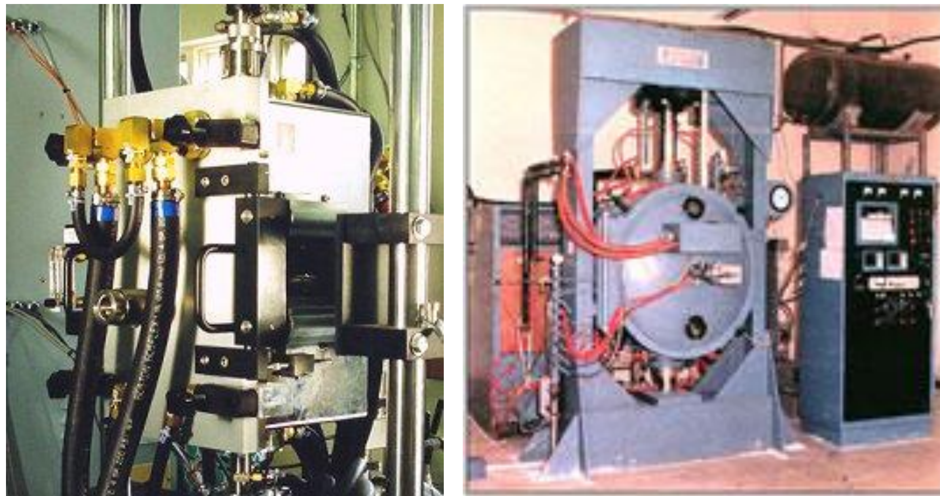


Figura 2.10 – Exemplares de prensa uniaxial à quente

Por causa da complexidade da HIP, costuma-se combinar o processo de sinterização convencional sem pressão com a HIP. Inicialmente as peças são sinterizadas em fornos resistivos comuns até que a porosidade superficial esteja eliminada. Após isto a peça sofre prensagem isostática.

CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 ETAPAS DO TRABALHO

Neste capítulo serão apresentados os diferentes ensaios realizados bem como a descrição dos resultados, de acordo com o sumário apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Sumário do trabalho experimental

1	Preparação das matérias primas	B_4C e aditivos – carbono, carbeto de vanádio e carbeto de cromo (C, VC e Cr_3C_2)
2	Caracterização das matérias primas	1. BET – área superficial 2. FRX – composição química por fluorescência de raios-X 3. MEV/EDS – microscopia eletrônica de varredura 4. Analisador de partículas - distribuição granulométrica 5. DRx/Rietveld – identificação das fases cristalinas
3	Moagem de alta energia (moinho planetário) – B_4C	
4	Preparo, homogeneização e compactação das misturas de B_4C com aditivos.	
5	Prensagem à quente dos compactos de B_4C	
6	Caracterização das pastilhas sinterizadas	1. MEV/EDS – microscopia eletrônica de varredura 2. Picnometria a Hélio – densidade real das partículas 3. Arquimedes – densidade aparente das partículas 4. DRx/Rietveld – identificação das fases cristalinas 5. Dureza

Os equipamentos necessários para o trabalho experimental foram cedidos pelas instituições constantes do Tabela 3.2, que colaboraram com o projeto. Nas seções a seguir serão expostos os resultados dos ensaios experimentais.

Tabela 3.2 – Equipamentos e instituições

	Equipamento	**Instituição**
1	Moinho planetário de bolas (Retsch®)	Programa de Eng Metal e de Materiais - COPPE/UFRJ
2	Moinho de rolo e estufa para secagem dos pós	Instituto de Pesquisas da Marinha
3	Prensa Uniaxial à quente (Thermal Technology Inc)	Divisão de Materiais/CTA
4	Distribuição Granulométrica (Malvern Mastersizer 2000)	Programa de Eng Química/COPPE-UFRJ
5	BET (Micromeritics)	Programa de Eng Química/COPPE-UFRJ
6	Difratômetro de Raios-X (Phillips)	Instituto Nacional de Tecnologia – INT
7	Software do Método de Rietveld – TOPAS	Depto de Ciências dos Materiais e Metalurgia - PUC/RJ
8	MEV/EDS (JEOL JSM-6460 LV)	Programa de Eng Metal e de Materiais - COPPE/UFRJ
9	Durômetro (Shimadzu)	CENPES/PETROBRAS
10	Densitometria – Arquimedes	Divisão de Materiais/CTA
11	Densitometria – Picnometria (Micromeritics)	Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS PRIMAS EMPREGADAS

As matérias-primas para o desenvolvimento deste trabalho se constituem de pós de carbeto de boro (B_4C), carbetos metálicos (VC e Cr_3C_2) e carbono (C), que serão utilizados como aditivos de sinterização. Estes têm as seguintes procedências listadas na Tabela 3.3. Uma foto de MEV do pó de carbeto de boro como recebido está mostrada na Figura 3.1. O tamanho de partícula e a área superficial determinada pelo ensaio de BET fornecidos pelos fabricantes estão na Tabela 3.4. A composição química do B_4C e dos aditivos empregados estão na Tabela 3.5, também fornecida pelo fabricante.

Tabela 3.3 – Procedência das matérias primas.

Material	Fórmula	Fabricante	Função
Carbeto de boro	B_4C	ESK	Matriz
Carbeto de vanádio	VC	HCStarck	Aditivo
Carbeto de cromo	Cr_3C_2	HCStarck	Aditivo
Carbono	C	CTEx	Aditivo
Microesferas de ZrO_2 + CeO_2 (0,4 – 0,7 mm)		Netzsch	Moagem
Álcool Isopropílico P.A.		B.Herzog	Meio de moagem

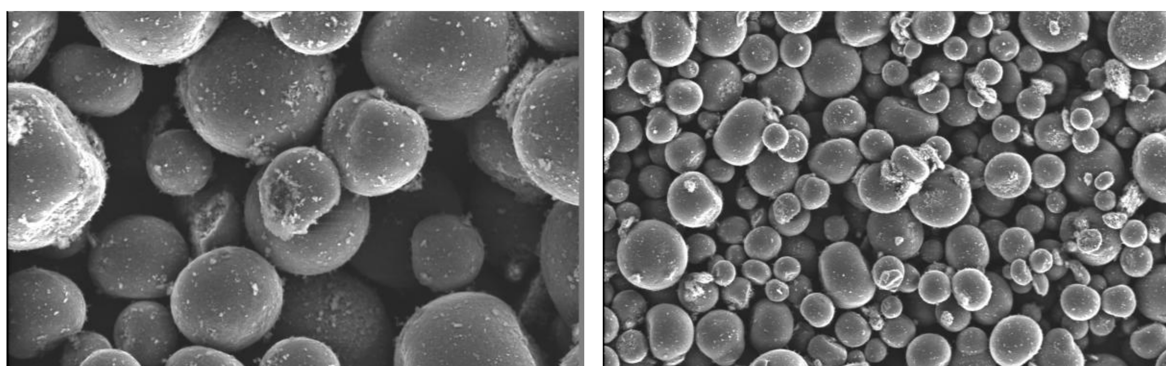


Figura 3.1 – Fotografia do pó de B_4C como recebido.

Tabela 3.4 – Tamanho de partícula e área superficial fornecido pelos fabricantes.

Componentes	Tamanho de Partícula	Área superficial BET
B_4C	4,4 μm	3,82 m^2/g
C	Não informado	Não informado
VC	1,3 μm	Não informado
Cr_3C_2	1,6 μm	Não informado

Tabela 3.5 – Composição química dos materiais fornecida pelos fabricantes (ppm)

%/Material	**B_4C**	**VC***	**Cr_3C_2***
B	77,4		
B_2O_3	0,09		
B+C	99,1		
C_{total}		18,5	13,3
C_{livre}		1,5	
$C_{combinado}$		16,5	1,3
O		1,4	
Al		100 ppm	
Ca	0,009	80 ppm	100 ppm
Cr			
Co			
Fe	0,027	1200 ppm	1500 ppm
Na			
S		80 ppm	200 ppm
Si		80 ppm	200 ppm
Ni			
N		2000 ppm	1000 ppm
Cl	0,003		
Fl	0,0003		
* - o teor de V e Cr não foram fornecidos pelo fabricante, mas podem ser inferidos pela diferença (100% - %amostra).			

3.3 - MOAGEM DE ALTA ENERGIA DO CARBETO DE BORO

O início do trabalho experimental se deu com o processo de moagem de alta energia do pó de B_4C em um moinho planetário de bolas – RETSCH Planetary Ball Mill PM 400 visto na Figura 3.2.

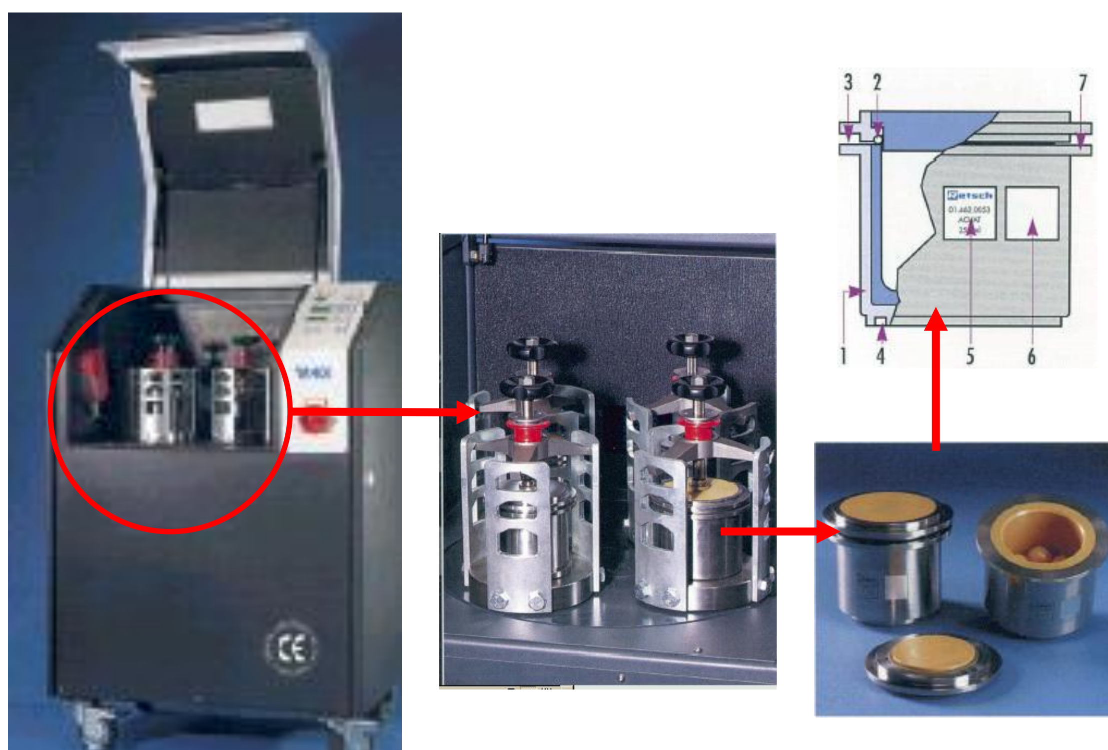


Figura 3.2 – Moinho planetário de bolas e vasos de moagem (Retsch®).

O objetivo desta etapa é reduzir o tamanho médio de partícula inicial de forma a aumentar a reatividade do pó e beneficiar a sinterização do material. Utilizaram-se vasos de aço revestidos com WC, micro esferas de zircônia e álcool como meio de moagem. Os parâmetros de moagem estão explicitados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Parâmetros usados na moagem dos pós.

Pó moído	**Tempo (horas)**	**Velocidade (rpm)**	**Massa por copo (g)**	**Volume Álcool Isopropílico (ml)**	**Esferas de ZrO_2 (g)**
B_4C	2	250	50	75	250 (~ 60ml)
	4	250	50	75	250 (~ 60ml)

Segundo a metodologia recomendada pelo fabricante e por Santos [56], os vasos de moagem foram preenchidos até a metade (250 mililitros). Cerca de 60% deste

volume é preenchido pelas microesferas de zircônia (de 0,4 a 0,7mm de granulometria). Os 40% restantes foram compostos pela polpa, já que se trata de uma moagem a úmido.

Após a moagem, a polpa foi lavada e peneirada com álcool, para separar as microesferas e em seguida a solução contendo o pó moído foi seca em estufa. Devido à extrema dureza e abrasividade do B_4C, um pouco do material do meio de moagem se incorporou à mistura e nada foi feito para eliminar esta contaminação, pelo contrário, considerou-a como aditivo de sinterização, tanto a ZrO_2 das microesferas como o WC do revestimento dos vasos, conforme será observado nos dados de difração de raios-X. A eliminação destes contaminantes seria assunto de intensa pesquisa, uma vez que os mesmos foram incorporados com tamanho nanométrico.

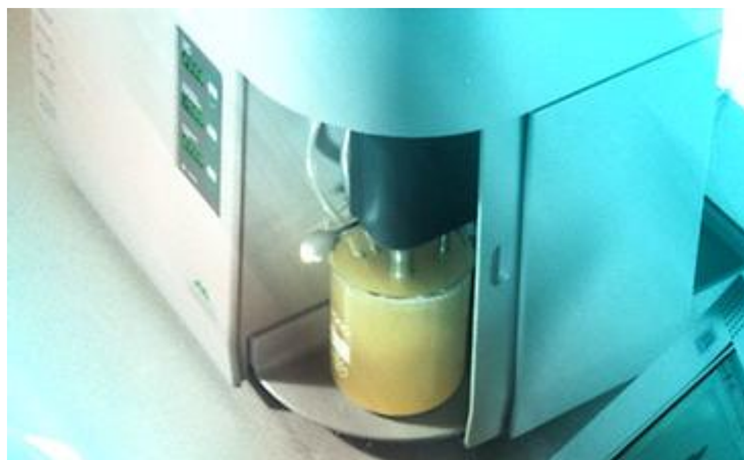
3.4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Analisou-se em seguida a distribuição granulométrica das partículas moídas em relação à original. É fundamental compreender os resultados obtidos nas diversas técnicas de análise de tamanho de partícula. A dispersão e a forma das partículas fazem com que a análise seja mais complexa do que aparenta. Ou seja, o problema básico consiste em como descrever uma partícula de três dimensões com apenas um número [57].

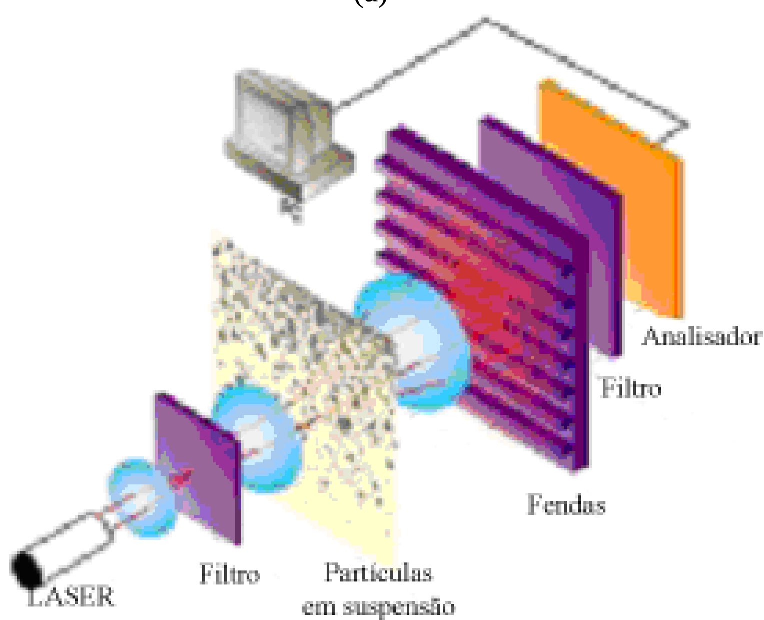
A técnica empregada neste trabalho foi a difração à LASER, cujo equipamento está na Figura 3.3 e é baseada no princípio de que o grânulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. A principal vantagem da técnica é permitir caracterizar a distribuição granulométrica de partículas extremamente pequenas, inferiores a 1 μm e de não necessitar conhecer o número de partículas envolvidas.

A técnica de difração à Laser calcula a distribuição em função tanto da área equivalente como do volume equivalente, fornecendo o D(3,2) ou o D(4,3) [57]. Os momentos D(3,2) e D(4,3) indicam o ponto central de rotação da distribuição superficial e volumétrica, respectivamente, ou seja, são os centros de gravidade de cada distribuição. A técnica fornece também a área superficial específica das partículas, mas não deve ser considerada para fins de reatividade, cuja recomendada é o BET. Os parâmetros da distribuição são regularmente usados na caracterização de pós, onde os indicadores têm o seguinte significado:

1. $d_{10,\ 50,\ 90,100}$ – diâmetro das medianas referentes a 10, 50, 90 e 100% da população;
2. D(3,2) – momento superficial médio ou diâmetro médio de Sautere – representa o diâmetro equivalente a uma partícula referente à superfície total;
3. D(4,3) – momento volumétrico médio, de Herdan ou de Brouckere - representa o diâmetro equivalente a uma partícula referente ao volume total;
4. Área Superficial das partículas.



(a)



(b)

Figura 3.3 – (a) Analisador de partículas a LASER (Malvern Mastersizer®)
(b) Princípio de funcionamento.

Os principais indicadores da distribuição granulométrica estão mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Indicadores da Distribuição Granulométrica do B_4C - Analisador de partículas a LASER (Malvern Mastersizer®).

Tempo	**d_{10} (µm)**	**d_{50} (µm)**	**d_{90} (µm)**	**d_{100} (µm)**	**D(3,2)**	**D(4,3)**	**Área Superficial (m^2/g)**
original	0.20	0.42	2.89	12.21	0.39	1.06	16.35
2h	0.20	0.36	1.71	3.60	0.36	0.69	17.20
4h	0.20	0.37	1.89	3.60	0.36	0.66	16.80

A análise da distribuição granulométrica dos pós mostrou que é uma distribuição bimodal, conforme mostram as Figuras 3.4 e 3.5. A Figura 3.4 mostra a distribuição granulométrica discreta do pó original e da média das 2 moagens, realizadas por 2 e 4 horas e a Figura 3.5 mostra a distribuição acumulada.

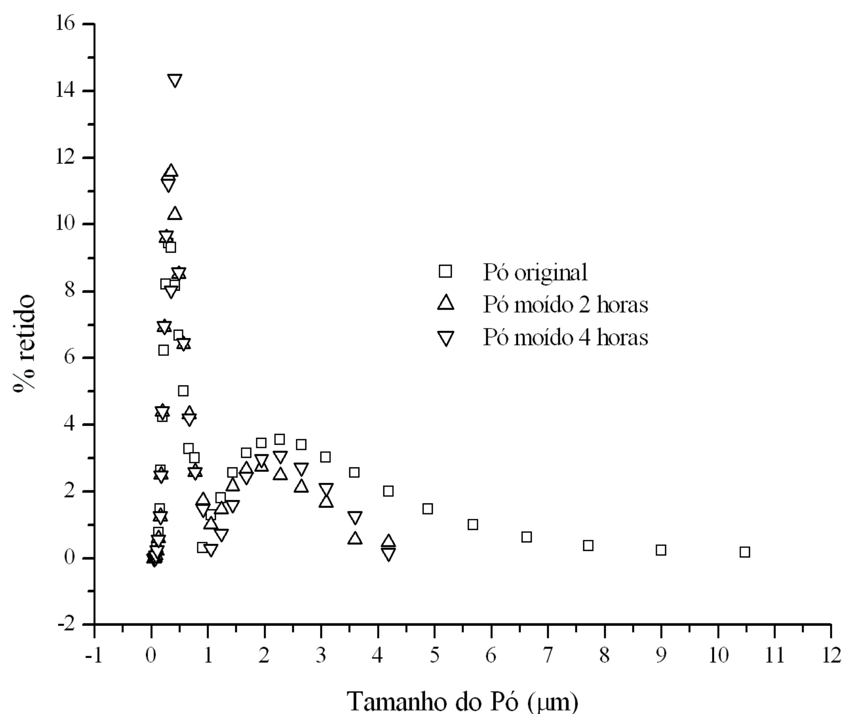


Figura 3.4– Análise granulométrica após a moagem de alta energia.

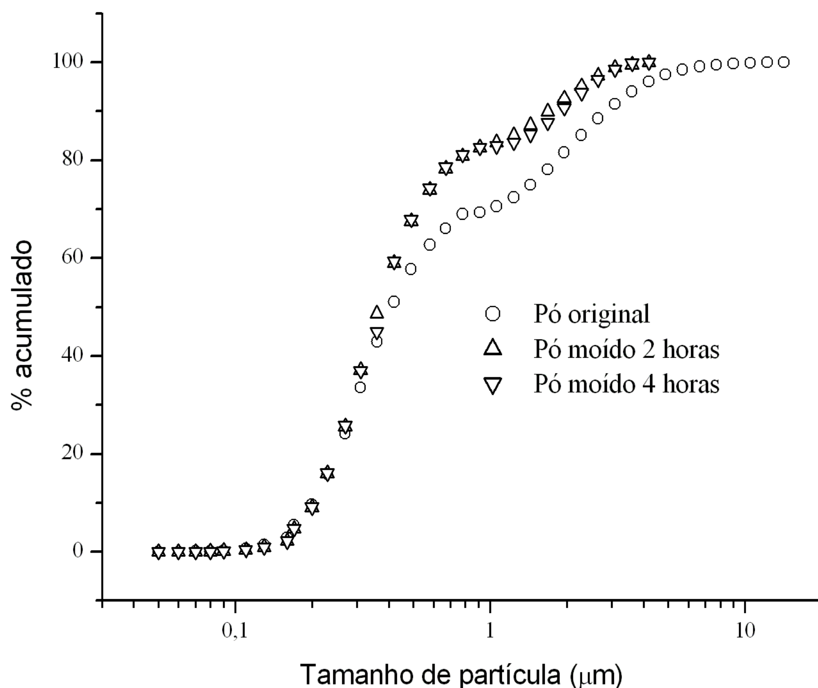


Figura 3.5 – Análise granulométrica (acumulada) após a moagem de alta energia

3.5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-x

Determinou-se a composição química dos pós após a moagem através da técnica de fluorescência de Raios-X, cujos resultados estão mostrados na Tabela 3.8. Também se avaliou o efeito da moagem pelo Método de Rietveld, que será apresentado posteriormente.

Tabela 3.8 – Composição química por fluorescência de raios X do pó de carbeto de boro após 2 e 4 horas de moagem de alta energia.

Pó original		**Moído 2 horas**				**Moído 4 horas**			
Elemento	**% massa**	**Elemento**	**% massa**	**Elemento**	**% massa**	**Elemento**	**% massa**	**Elemento**	**% massa**
B	97,1985	B	96,1952	B	97,457	B	97,5694	B	97,3028
C	2,5507	C	2,7702	C	2,315	C	2,2365	C	2,3459
O	0,2208	O	0,8166	O	0,1711	O	0,135	O	0,2487
Mg	0,0006	Mg	-	Mg	-	Mg	0,0008	Mg	-
Na	-	Na	0,0029	Na	0,0023	Na	0,0016	Na	0,002
Al	0,0004	Al	0,0004	Al	0,0004	Al	0,0005	Al	0,0003
Si	0,0096	Si	0,0117	Si	0,0107	Si	0,01	Si	0,0091
P	0,0003	P	0,0003	P	0,0004	P	0,0003	P	0,0003
S	0,0007	S	0,001	S	0,0014	S	0,001	S	0,0011
Cl	-	Cl	0,0018	Cl	0,0018	Cl	0,0016	Cl	0,0015
K	-	K	0,0004	K	0,0008	K	0,0005	K	0,0004
Ca	0,005	Ca	0,004	Ca	0,0081	Ca	0,0062	Ca	0,0055
Ti	0,001	Ti	-	Ti	0,0009	Ti	0,0009	Ti	0,0008
Cr	-	Cr	0,0191	Cr	0,0017	Cr	0,0019	Cr	0,0068
Fe	0,0101	Fe	0,0929	Fe	0,0166	Fe	0,0191	Fe	0,0397
Co	-	Co	0,005	Co	0,0005	Co	0,0017	Co	0,0017
Ni	0,0003	Ni	0,0002	Ni	0,0003	Ni	0,0003	Ni	0,0002
Cu	0,0017	Cu	0,0003	Cu	0,0013	Cu	0,0013	Cu	0,0008
As	0,0002	As	-	As	0,0001	As	0,0001	As	0,0001
Zr	Traço	Zr	0,0381	Zr	0,0074	Zr	0,0078	Zr	0,026
Hf	-	Hf	0,0013	Hf	0,0004	Hf	-	Hf	0,001
W	-	W	0,0128	W	0,0015	W	0,0036	W	0,0056
Mo	*Traço*	*Ce*	*0,0258*	*Re*	*0,0002*	-	-	-	-

Apesar da técnica de fluorescência usada fornecer uma análise quantitativa, os dados obtidos contrastaram com as observações tanto de difração e raios-X como de EDS e, por isso, não foram usados. Algumas explicações para está não conformidade entre as técnicas pode estar relacionada à preparação das amostras para o teste em si, assim como os parâmetros do programa (software) usados na análise. Uma outra questão que teve forte influência é que não havia padrões de B_4C para calibração do equipamento, de fato, não há disponibilidade de padrões de cerâmicas covalentes nos equipamentos usados.

3.6 - SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Após a moagem, determinou-se a superfície específica pelo método volumétrico de adsorção de gases conhecido como BET, iniciais de seus criadores (Brunnauer, Emmett e Teller). O equipamento empregado foi o Analisador de Área Superficial por Fisiorção ASAP 2010 – Micrometrics, onde o valor da energia superficial é dado por:

$$S_M = \frac{N_A V_m A_m}{V_{mol} m_s}$$

Onde:

S_M:	→	Superfície específica por unidade de massa
N_A:	→	Número de Avogadro
V_m	→	Volume de gás na monocamada
A_m	→	Área ocupada por uma molécula de adsorvato
V_{mol}	→	Volume de 1 mol de gás
m_s	→	Massa da amostra

Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 3.9, onde se observa que duas horas de moagem dobraram a área superficial do pó original, enquanto que com quatro horas não houve aumento significativo em relação a moagem com duas horas.

Tabela 3.9 – BET do pó moído.

PÓ	**Área Superficial BET**
B_4C original	5.16 m^2/g
B_4C moído 2 horas	9.72 m^2/g.
B_4C moído 4 horas	9.92 m^2/g.

3.7 - PREPARO DAS COMPOSIÇÕES

As composições químicas foram preparadas a partir do pó original e do pó moído por 2 horas – o pó moído durante quatro não foi usado em virtude do mesmo ter apresentado o mesmo tamanho de partícula e área superficial do pó moído por duas horas, o que geraria resultados semelhantes, teoricamente. Cada pó foi adicionado com zero (pós puros), 2 e 4% p/p de cada aditivo, conforme Tabela 3.10, e em seguida foram homogeneizados através do método de mistura a úmido convencional, descrito abaixo.

1. Manter o pó de B_4C (original e moído 2h) em estufa a 90°C por 2 horas;
2. Peneirar o pó à quente em peneira de 60 mesh;
3. Pesar as massas dos pós de B_4C (matriz) e aditivos (C, VC, Cr_3C_2);
4. Colocar os pós de cada composição em pote de 1 litro de plástico Nalgene® - (HDPE);
5. Adicionar cerca de 200 ml de álcool isopropílico junto com 300 g de bolas de zircônia (8 mm de diâmetro aproximadamente);
6. Homogeneizar a composição em moinho de bolas por 8 horas;
7. Separar as bolas de zircônia com peneiras;
8. Secar a mistura na estufa a 90 °C;
9. Peneirar a quente – 60 mesh

Tabela 3.10 – Composição das misturas para sinterização.

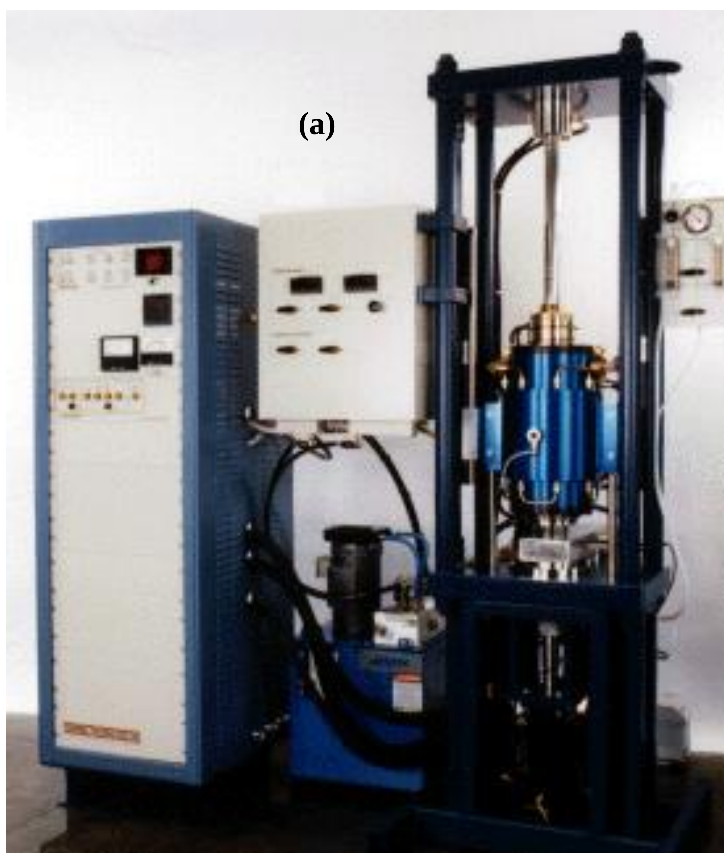
	SISTEMA	**$M_{aditivo}$ (g)**	**M_{B4C} (g)**	**M_{total} (g)**
1	B_4C original	0	56	56
2	B_4C original + 2% C	1.09	53.29	54.38
3	B_4C original + 4% C	2.18	52.20	54.38
4	B_4C original + 2% Cr_3C_2	1.15	56.59	57.74
5	B_4C original + 4% Cr_3C_2	2.30	55.44	57.74
6	B_4C original + 2% VC	1.13	55.37	56.50
7	B_4C original + 4% VC	2.26	54.24	56.50
8	B_4C moído 2 horas	0	56	56
9	B_4C moído 2 horas + 2% C	1.09	53.29	54.38
10	B_4C moído 2 horas + 4% C	2.18	52.20	54.38
11	B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	1.15	56.59	57.74
12	B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2.30	55.44	57.74
13	B_4C moído 2 horas + 2% VC	1.13	55.37	56.50
14	B_4C moído 2 horas + 4% VC	2.26	54.24	56.50

3.8 – DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS (PRENSAGEM A QUENTE)

Após a homogeneização das composições, as mesmas foram transformadas em pastilhas (amostras), de diâmetro igual a 20 mm, através da prensagem uniaxial a frio (prensa da Carver Lab Press) com pressão de 30 MPa. A massa usada em cada amostra foi de 5 g. Em seguida, duas amostras foram colocadas simultaneamente na matriz de grafite, com um espaçador de grafite entre elas e todas as superfícies de grafite da matriz que estavam em contato com as amostras foram pintadas com tinta de nitreto de boro para evitar a adesão entre as amostras e a matriz.

O conjunto montado foi inserido na prensa à quente, cuja temperatura máxima de operação é de 2500°C. A Figura 3.6 (a) mostra uma prensa à quente similar a empregada na AMR/CTA. Já as Figuras 3.6 (b) e (c) mostram o esquema da matriz.

A prensagem à quente foi feita com uma pressão de 20 MPa aplicada antes do aquecimento do forno e este foi aquecido em uma atmosfera de argônio (Ar) com uma taxa de 10°C/minuto, até a temperatura de 1800°C, onde permaneceu por 30 minutos. Após o patamar de sinterização, o forno foi resfriado a uma taxa de aproximadamente 10°C/minuto.



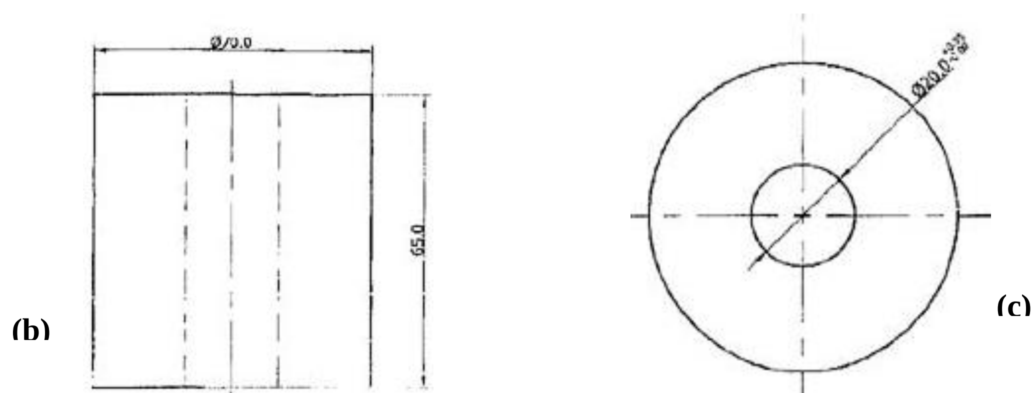


Figura 3.6 – Prensa à quente (a) e matriz de grafite (b e c)

3.9 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

3.9.1 - Perda de massa

A Tabela 3.11 mostra a perda de massa ocorrida nas pastilhas sinterizadas, cuja medição foi realizada em balança analítica de laboratório Shimadzu modelo AW. Observa-se que a perda de massa do pó original e do pó moído sem aditivos foi de aproximadamente 10%, mostrando que a redução do tamanho de partícula não teve influência na condição sem aditivação.

Contudo a combinação dos aditivos com a redução do tamanho de partícula mostrou que a perda de massa média das amostras com o pó original foi de 10,7%, enquanto que a perda de massa das amostras com o pó moído por 2h foi de 17,5%, independente do aditivo e da quantidade do mesmo. A origem dessa perda de massa é a possível reação entre o B e o C livre no B_4C com o oxigênio oriundo da ZrO_2 [29] das bolas de moagem e de homogeneização segundo a reação abaixo. Outra fonte de oxigênio seria o oxigênio presente na superfície do B_4C na forma de B_2O_3 [33].



$$B_4C + ZrO_2 \rightarrow ZrC + ZrB_2 + CO_2\uparrow$$

Tabela 3.11 – % perda de massa (P=20MPa, T =1800 ºC, Atm de Argônio).

AMOSTRAS	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% perda
B4C original	4,45	3,93	11,73%
B_4C original + 2% C	2,87	2,62	8,81%
B_4C original + 2% C	3,00	2,67	11,09%
B_4C original + 4% C	4,45	4,05	8,96%
B_4C original + 2% Cr_3C_2	4,43	4,03	8,95%
B_4C original + 4% Cr_3C_2	4,45	3,82	14,04%
B_4C original + 2% VC	4,45	3,95	11,21%
B_4C original + 4% VC	4,43	3,89	12,12%
B_4C moído 2 horas	4,45	4,02	9,54%
B_4C moído 2 horas	4,45	3,96	10,96%
B_4C moído 2 horas + 2% C	4,48	3,71	17,08%
B_4C moído 2 horas + 4% C	4,46	3,64	18,42%
B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	4,42	3,69	16,43%
B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	4,40	3,63	17,39%
B_4C moído 2 horas + 2% VC	4,44	3,61	18,69%
B_4C moído 2 horas + 4% VC	4,43	3,67	17,04%

3.9.2 – Densidade

A densidade, definida como a razão entre a massa e o volume do sólido, tem uma fortíssima influência nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas dos produtos cerâmicos obtidos por sinterização.

A determinação da densidade é aparentemente simples, sendo primeiramente necessário determinar a massa, o que se faz com muita precisão, em virtude das excelentes balanças disponíveis no mercado. Entrementes, a determinação do volume é complexa, em virtude de haver vários tipos de volume que podem ser medidos e, conseqüentemente, várias técnicas podem ser empregadas. Assim, a escolha do volume a ser medido ditará qual densidade será obtida. Para exemplificar esta questão, faz-se uso da Figura 3.7, onde se observam os diferentes tipos de volume que existem em um material/produto cerâmico.

Tal situação se deve ao fato de que o processamento dos materiais cerâmicos se dá por sinterização, a partir de pós, resultando em uma microestrutura de poros abertos e fechados que influenciam a precisão da medida do volume e, desta forma, a precisão da medida de densidade. A preocupação com a densidade é tal que as associações normalizadoras fazem rigorosa definição de cada uma delas, como por exemplo, a American Society for Testing Materials [58] e a British Standard Institute [59], em que apresentam diversas definições relacionando massa e volume.

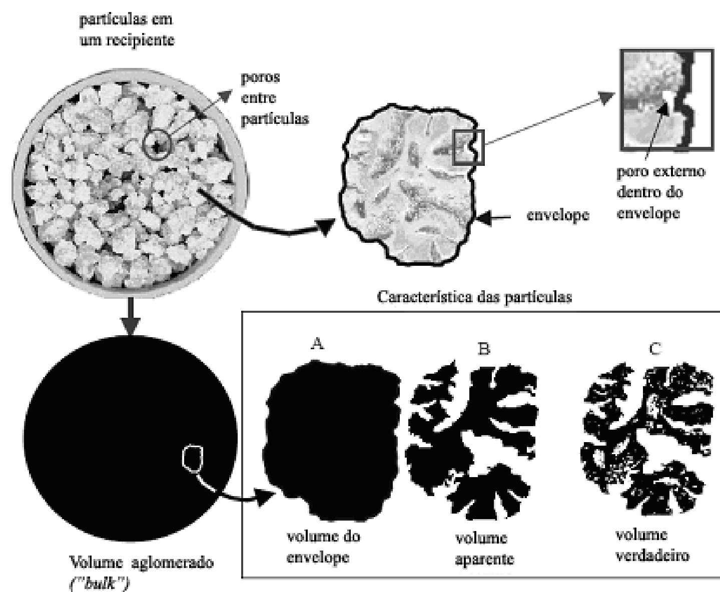


Figura 3.7 – Ilustração dos diversos tipos de volume. [60]

No presente estudo, foram empregadas três técnicas para determinação da densidade, sendo que todas elas focando na obtenção dos diferentes volumes, conforme descrito na figura acima. Esta quantidade de técnicas foi necessária para se determinar com acurácia cada tipo de volume e conseqüentemente a densidade real do material sinterizado. O primeiro método usado foi baseado no princípio de Arquimedes. A técnica consiste em determinar as massas da amostra seca, da amostra úmida e da submersa através do procedimento abaixo, o qual está esquematicamente apresentado na Figura 3.8.

1) Deixou-se a amostra por 2 horas em estufa a 110ºC e mediu-se a massa seca (m_s);

2) A amostra foi submersa em água destilada por 12 horas, no mínimo. O excesso de água foi retirado com algodão e mediu-se a massa úmida ou saturada (m_u);

3) Por fim, colocou-se o porta amostra na balança, com cuidado para se eliminar todas as bolhas de ar retidas no porta-amostra, em seguida colocou-se a amostra no porta amostra e mediu-se a massa imersa (m_i).

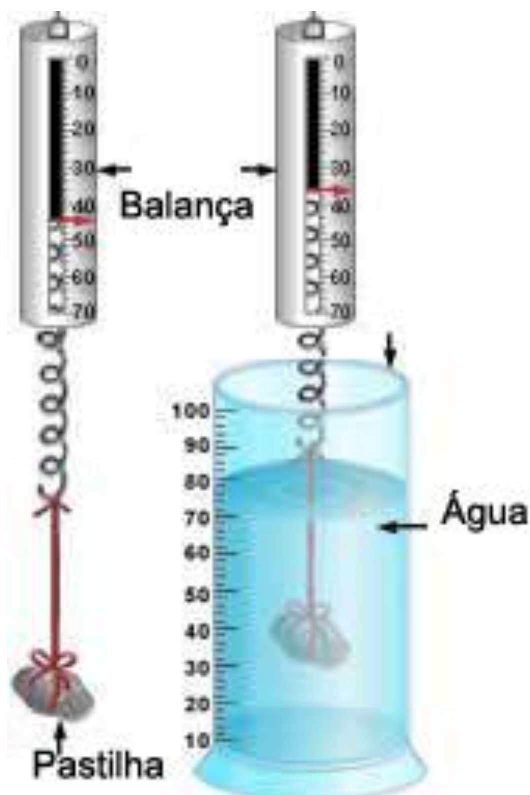


Figura 3.8 – Esquema do Princípio de Arquimedes.

Com as massas determinadas, inferiram-se os diferentes tipos de volumes existentes na amostra, a saber: o volume aparente, o de poros abertos e de poros fechados. O volume aparente é dado pela expressão:

$$V_{aparente} = \frac{m_{umido} - m_{imerso}}{\rho_{liquido}}$$

Onde:

$V_{aparente}$	→	Volume aparente da amostra (volume verdadeiro + volume dos poros abertos + volume dos poros fechados)
$\rho_{líquido}$	→	Densidade do líquido em que a amostra está imersa
$m_{úmido}$	→	Massa da amostra úmida
m_{imerso}	→	Massa da amostra imersa

Outros parâmetros que podem ser inferidos pelo princípio de Arquimedes são os volumes dos poros abertos e fechados. A fração de poros abertos é dada pela diferença entre a massa úmida e a massa seca dividida pela densidade do líquido, conforme a equação:

$$V_{aberto} = \frac{m_{umida} - m_{seca}}{\rho_{liquido}}$$

Onde:

V_{aberto}	→	Volume dos poros abertos
$\rho_{líquido}$	→	Densidade do líquido em que a amostra está imersa
$m_{úmido}$	→	Massa da amostra úmida
m_{seco}	→	Massa da amostra seca

Já a determinação dos poros fechados requer o conhecimento do volume verdadeiro (vide equação abaixo), sendo este calculado a partir da densidade teórica do material, quando conhecida. Neste trabalho, a densidade teórica foi assumida como sendo igual à densidade cristalográfica, esta obtida pela quantificação das fases cristalinas identificadas pelo método de Rietveld.

$$V_{verdadeiro} = \frac{m_{seco}}{\rho_{teórica}}$$

Onde:

$V_{verdadeiro}$	→	Volume verdadeiro da amostra
$\rho_{teórica}$	→	Densidade teórica inferida da difração de raios-x (Rietveld)
m_{seco}	→	Massa da amostra seca

Assim, com os três volumes determinados (aparente, aberto e verdadeiro), calculou-se o volume de poros fechados, conforme abaixo.

$$V_{fechado} = V_{aparente} - (V_{verdadeiro} + V_{aberto})$$

Onde:

$V_{fechado}$ → Volume dos poros fechados

$V_{aparente}$ → Volume aparente das amostras

$V_{verdadeiro}$ → Volume verdadeiro da amostra

V_{aberto} → Volume dos poros abertos

Com a determinação do volume aparente e o conhecimento da massa seca, calculou-se a densidade aparente do material/produto, dada pela equação abaixo. A densidade aparente de cada amostra está mostrada na Tabela 3.12.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{seco}}{m_{umido} - m_{imerso}} * \rho_{líquido}$$

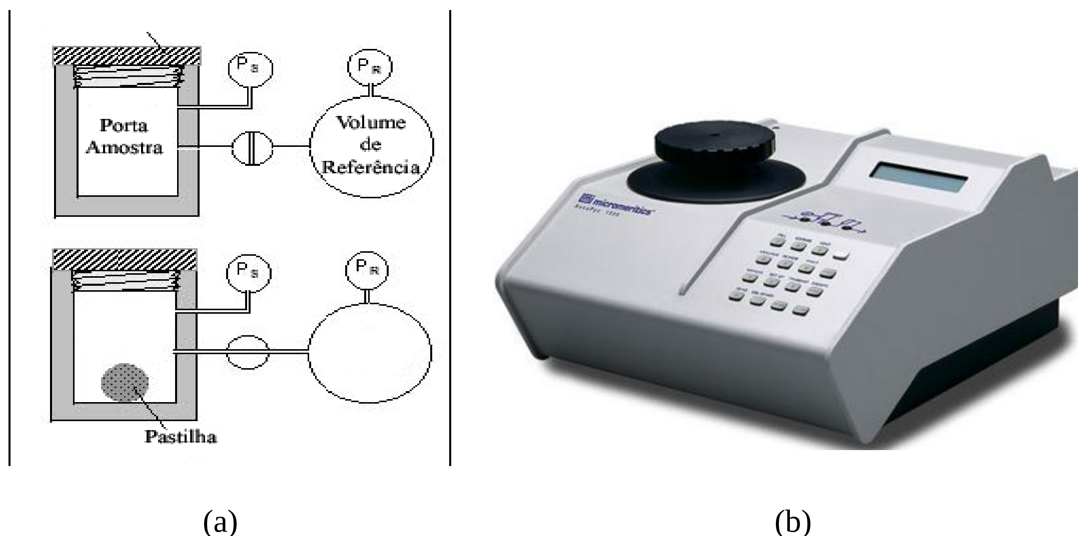
Onde:

$\rho_{aparente}$ → Densidade aparente da amostra
m_{seco} → Massa da amostra seca
$m_{úmido}$ → Massa da amostra úmida
m_{imerso} → Massa da amostra imersa

Tabela 3.12 – Medidas de densidade aparente por Arquimedes.

AMOSTRAS	Densidade (g/cm^3)
B_4C original	2,0081
B_4C original + 2% C	2,1404
B_4C original + 4% C	1,9265
B_4C original + 2% Cr_3C_2	2,0953
B_4C original + 4% Cr_3C_2	2,0202
B_4C original + 2% VC	2,1095
B_4C original + 4% VC	2,1103
B_4C moído 2 horas	1,9610
B_4C moído 2 horas + 2% C	2,5674
B_4C moído 2 horas + 4% C	2,7082
B_4C moído 2 horas + 2% VC	2,7780
B_4C moído 2 horas + 4% VC	2,7263
B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	2,7504
B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2,7951

A segunda técnica empregada foi a de Picnometria a Hélio (equipamento ACCUPYC 1330, Micrometics). A técnica determina diretamente o volume aparente de um material/produto; cujo princípio é baseado na variação da pressão de gás causada pela introdução de um sólido na câmara de controle, conforme exemplificado na Figura 3.9 [60]. Normalmente, utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.



(a) (b)

Figura 3.9 – (a) Câmara e (b) Picnômetro a Hélio Micrometics®.

Resumidamente, o picnômetro é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos por calibração prévia: a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão). Antes de iniciar a análise propriamente dita, a amostra, colocada na respectiva câmara, foi sujeita a um processo de desgaseificação que consistiu em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e umidade.

Um objeto de volume desconhecido (V_x) foi inserido na câmara de volume conhecido (V_s). Após a selagem da câmara, mediu-se a pressão (P_s) dentro da mesma. Em seguida, a câmara de referencia (volume conhecido V_r) que está isolada é submetida a uma pressão P_r, maior que a pressão da câmara de volume V_s. Abre-se, então, a válvula que isola as duas câmaras e a pressão do sistema se equilibra em P_{sis}. Admitindo-se comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido foi calculado a partir da equação de Clapeyron dos gases perfeitos.

$$PV = nRT$$

Onde:

P	→	Pressão
V	→	Volume
n	→	Número de moléculas do gás
R	→	Constante dos gases perfeitos
T	→	Temperatura

Assume-se que a temperatura é mantida constante no sistema e que não há perda ou ganho de gás. Desta forma, o número de moléculas gasosas é constante durante todo o experimento. Evidentemente, quando a válvula foi aberta, a pressão do volume de referência irá cair e a da outra câmara aumentará. Matematicamente, a condição inicial é determinada pela equação abaixo.

$$P_s(V_s - V_x) + P_r V_r = nRT$$

Onde:

P_s	→	Pressão da câmara
P_s	→	Pressão da câmara de referência
V_s	→	Volume da câmara
V_x	→	Volume da amostra a determinar
V_r	→	Volume da câmara de referência
n	→	Número de moléculas do gás
R	→	Constante dos gases perfeitos
T	→	Temperatura

Porém, quando da abertura da válvula, a condição muda para:

$$P_{sis}(V_s + V_r - V_x) = nRT$$

Onde:

P_{sis}	→	Pressão de equilíbrio do sistema
V_s	→	Volume da câmara
V_x	→	Volume da amostra a determinar
V_r	→	Volume da câmara de referência
n	→	Número de moléculas do gás
R	→	Constante dos gases perfeitos
T	→	Temperatura

Explicitando em termos do volume desconhecido (V_x), tem-se que a equação abaixo, que permite o cálculo do volume aparente baseado na variação de pressão do sistema, uma vez que o volume das câmaras é conhecido.

$$V_x = \frac{P_{sis}V_s + P_{sis}V_r - P_sV_s - P_rV_r}{P_{sis} - P_s}$$

Na Tabela 3.13 estão mostrados os resultados de densidade aparente obtidos nos ensaios de picnometria realizados nas pastilhas sinterizadas.

Tabela 3.13 – Medida de densidade por picnometria das pastilhas sinterizadas (P= 20 MPa, T = 1800 °C, Atmosfera de Argônio).

Amostra	**Densidade (g/cm^3)**
B_4C original	2,49
B_4C original + 2% C	2,41
B_4C original + 4% C	2,36
B_4C original + 2% Cr_3C_2	2,47
B_4C original + 4% Cr_3C_2	2,50
B_4C original + 2% VC	2,49
B_4C original + 4% VC	2,49
B_4C moído 2 horas	2,29
B_4C moído 2 horas + 2% C	2,66
B_4C moído 2 horas + 4% C	2,74
B_4C moído 2 horas + 2% VC	2,78
B_4C moído 2 horas + 4% VC	2,74
B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	2,75
B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2,73

Observou-se que a medida de densidade variou bastante em função da composição da misturas e da moagem, conforme se constata tanto pelo método de Arquimedes como pelo de picnometria. Isto indicou uma reação complexa durante a sinterização das pastilhas onde se formaram compostos de composição química e densidade desconhecida.

Portanto, a densidade real de cada composto formado era desconhecida e, assim, a tradicional comparação com a densidade teórica do carbeto de boro de 2,45 g/cm^3 extraída da literatura não seria válida. Portanto, houve a necessidade de se descobrir a densidade real dos materiais densificados.

A técnica empregada para tal determinação foi a de difração de raios-x com o método de Rietveld. Através deste determinou-se com precisão as fases presentes bem como sua composição química. De posse destes valores, calculou-se a densidade

cristalográfica de cada composição e a assumiu como sendo a densidade teórica do material, como se houvesse 100% de sólido sem nenhum tipo de porosidade presente. A Tabela 3.14 mostra os valores de densidade inferida pelo método de Rietveld.

Tabela 3.14 – Medida de densidade inferida pelo Método de Rietveld.

AMOSTRAS	**Densidade (g/cm^3)**
B_4C original	2,49
B_4C original + 2% C	2,47
B_4C original + 4% C	2,46
B_4C original + 2% Cr_3C_2	2,55
B_4C original + 4% Cr_3C_2	2,60
B_4C original + 2% VC	2,58
B_4C original + 4% VC	2,58
B_4C moído 2 horas	2,51
B_4C moído 2 horas + 2% C	2,76
B_4C moído 2 horas + 4% C	2,75
B_4C moído 2 horas + 2% VC	2,80
B_4C moído 2 horas + 4% VC	2,82
B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	2,77
B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2,81

3.10 – DUREZA

O ensaio mecânico utilizado nas pastilhas sinterizadas foi o de dureza Vickers, segundo a norma ASTM C1327 [61]. A partir da medida da indentação provocada pelo penetrador de ponta de diamante é possível inferir diversas propriedades mecânicas do cerâmico tais como tenacidade, limite de escoamento, limite de resistência e módulo de elasticidade.

Apesar da simplicidade da metodologia de indentação, os valores de dureza resultantes obtidos para os materiais cerâmicos podem ser influenciados pela geometria do indentador, carga aplicada, taxa de aplicação, acabamento superficial da amostra e microestrutura do material [62]. É conhecido que a dureza do cerâmico é função da carga aplicada, fato este conhecido como efeito do tamanho da indentação ou *indentation size effect – ISE*. Quando se empregam cargas baixas os valores obtidos são altos e a medida em que o valor da carga aplicada aumenta, a dureza diminui até atingir um valor estável. Este efeito pode ser atribuído à metodologia de ensaio, forças de atrito internas, movimento de discordâncias, recuperação elástica e trincas. Na realidade, todos estes fatores interagem entre si, não havendo apenas um único responsável. Este fenômeno e suas possíveis causas estão reportados em recente trabalho [63]. Uma das principais conclusões desse trabalho é que o valor de carga mínima para estabilizar o valor de dureza em cerâmicos estruturais foi de 2kgf. Por isso, empregou-se a carga de 3 kgf em um durômetro Shimadzu HSV. É importante ressaltar que as superfícies das amostras estavam retificadas e polidas.

Após a aplicação da carga, o penetrador foi removido e as diagonais da impressão piramidal na amostra eram medidas com auxílio de um retículo, usando-se aumento de 100 vezes. A partir dos valores das diagonais calcularam-se a dureza Vickers de acordo com a fórmula abaixo [61]. Na Tabela 3.15 encontram-se os valores de dureza das pastilhas sinterizadas e que as de maior densidade apresentaram dureza superiores a 1600 H_v. Os baixos valores de dureza das pastilhas pouco densas são causados pela imprecisão de medir as diagonais impressas no material, as quais se estendem através dos poros, principalmente.

$$H_v = 1{,}844 \frac{P}{d^2}$$

Onde:

H_V → dureza Vickers
Pv → carga utilizada, em quilogramas
D → média das diagonais medidas, em mm

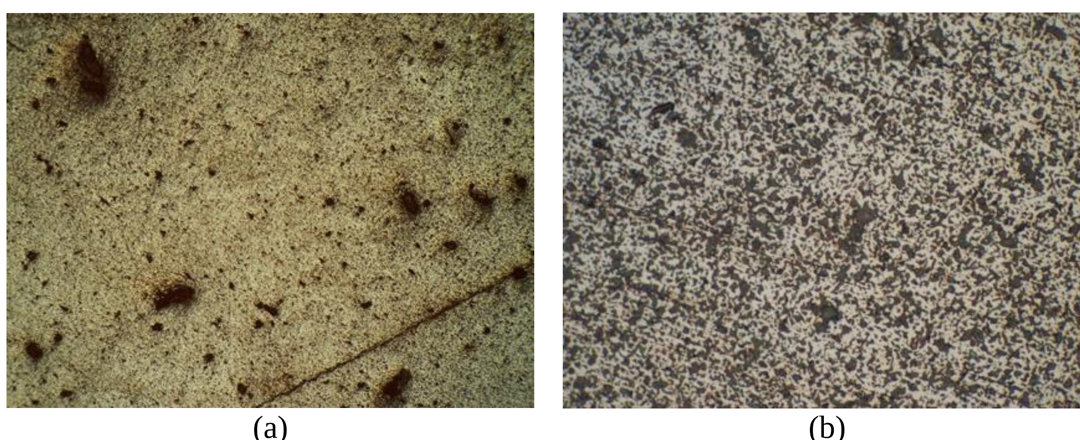
Tabela 3.15 – Valores médios de microdureza Vickers (Kgf/mm^2 e GPa), desvio padrão e variância.

	AMOSTRAS	Hv	SD	var	Hv
14	B_4C original	759	13,57	1,79	7,45
1	B_4C original + 2% C	966	46,13	4,77	9,48
3	B_4C original + 4% C	651	115,23	17,69	6,39
8	B_4C original + 2% VC	991	169,07	17,07	9,72
10	B_4C original + 4% VC	853	68,70	8,05	8,37
12	B_4C original + 2% Cr_3C_2	1135	200,79	17,69	11,13
13	B_4C original + 4% Cr_3C_2	1151	223,95	19,45	11,29
2	B_4C moído 2 horas	677	70,93	10,47	6,64
4	B_4C moído 2 horas + 2% C	1268	33,69	2,66	12,44
5	B_4C moído 2 horas + 4% C	2406	119,15	4,95	23,60
6	B_4C moído 2 horas + 2% VC	2214	90,49	4,09	21,72
7	B_4C moído 2 horas + 4% VC	1718	200,02	11,64	16,85
9	B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	2054	117,54	5,72	20,15
11	B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2216	250,16	11,29	21,74

A título de informação, levantou-se a medida de dureza Vickers em algumas amostras onde se empregou carga de 1 kgf. Os valores obtidos foram superiores a 5000 Hv.

3.11 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização da microestrutura dos materiais sinterizados foi realizada para analisar o efeito da moagem e da aditivação no processo de sinterização, cujo resultado é a quantificação do tamanho de grão e das fases presentes. O preparo das amostras consistiu em embuti-las em resina e, então, retifica-las com rebolo de diamante. Em seguida, as amostras foram polidas manualmente com pasta de diamante na seqüência de 15 até 1μm, até as mesmas ficarem espelhadas. Este procedimento foi demorado e extremamente trabalhoso, em virtude da extrema dureza do material. Para dar uma idéia de tempo, quatorze amostras levaram aproximadamente 60 dias para serem bem polidas. Tentou-se realizar um ataque eletrolítico para revelar a microestrutura das pastilhas. O procedimento consistiu em atacar com uma solução de NaOH a 10%, 5 Volts, 80 mA por 20 segundos, conforme testado por Mello [19]. Contudo, o resultado não foi satisfatório conforme demonstrado na Figura 3.10.



(a) (b)

Figura 3.10 – Micrografia da pastilha sinterizada (a) aumento de 50x e (b) 2kx.

Dada a dificuldade em realizar análise microestrutural por microscopia óptica onde pudessem ser feitas a caracterização das fases e sua quantificação, buscou-se outra técnica para tal identificação e quantificação. Dentre as técnicas analíticas, optou-se pela difração de raios-X (DRX) cujo o equipamento empregado foi o X`Pert Pan-Analítical PRO com radiação CuK_{α}, sendo o passo de varredura de 0.05º e tempo de coleta de 5 segundos. Isto tanto para as misturas de pós quanto para as pastilhas sinterizadas de forma a correlacionar os efeitos da moagem e da aditivação na microestrutura. Os dados obtidos foram analisados pelo método de Rietveld usando Bruker-AXS TOPAS, versão 2.1, baseado em parâmetros fundamentais [64].

A difração de pós por raios-x é provavelmente a técnica analítica mais eficaz para a identificação e quantificação de fases presentes em misturas multicomponentes. Isto é passível de ocorrer nos materiais cerâmicos avançados que apresentam uma microestrutura complexa, como é o caso do caso do carbeto de silício [65] que pode apresentar diversos politipos, com semelhantes parâmetros de rede, mas com diferentes simetrias cristalinas. Quando a análise quantitativa torna-se difícil por causa da sobreposição das reflexões dos picos de Bragg dos diferentes politipos, como é o caso do SiC, a quantificação pelos métodos tradicionais de difração de raios-x (DRX) tornam-se imprecisa. Neste cenário, o emprego do método de Rietveld deve ser considerado como uma ferramenta a ser empregada, já que:

1. Enquanto o método tradicional faz uso das reflexões individuais selecionadas para estimar aa fração molar, no método de Rietveld todas as reflexões de cada fase são incluídas no ajuste, minimizando assim o problema de picos sobrepostos;
2. No método de Rietveld os efeitos de textura podem ser considerados levando a uma estimativa mais precisa das fases presentes;
3. A quantidade de informação necessária pára a análise quantitativa no método de Reitveld é pequena e relacionada com a estrutura cristalina das fases, não sendo um padrão pré-existente.

Após a obtenção dos difratogramas, realizou-se o refinamento das estruturas por Rietveld. Contudo, no sentido de identificar e refinar as estruturas obtidas pelo método de Rietveld, todas as amostras foram fraturadas e a superfície de fratura analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6460 LV com o uso de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A Tabela 3.16 apresenta sinteticamente a composição química determinadas pelo método de Rietveld das fases cristalinas presentes nas misturas de pós empregadas na prensagem a quente e os difratogramas correspondentes estão no gráfico em forma de cascata na Figura 3.11.

Tabela 3.16 – Composição das fases cristalinas presentes nas misturas de pós pelo método de rietveld (% p/p)

B_4C original							
Fases	Puro	+ 2% C	+ 4% C	+ 2% Cr_3C_2	+ 4% Cr_3C_2	+ 2% VC	+ 4% VC
$B_{13}C_2$	98,42	93,28	90,78	97,38	96,37	96,63	93,46
Grafite 2H	1,52	6,72	9,22	1,14	1,14	2,31	4,15
Tongbaita Cr_3C_2				1,49	2,48		
VC						1,06	2,39
B_4C moído 2h							
Fases	Puro	+ 2% C	+ 4% C	+ 2% Cr_3C_2	+ 4% Cr_3C_2	+ 2% VC	+ 4% VC
$B_{13}C_2$	97,66	83,27	94,67	86,33	83,4	85,27	84,96
Grafite 2H	1,85	8,92	5,33	4,82	6,09	5,59	4,92
Tongbaita Cr_3C_2				1,22	3,05		
VC						1,6	2,45
ZrO_2 Tetragonal	0,49	7,82	-	7,63	7,47	7,54	7,68

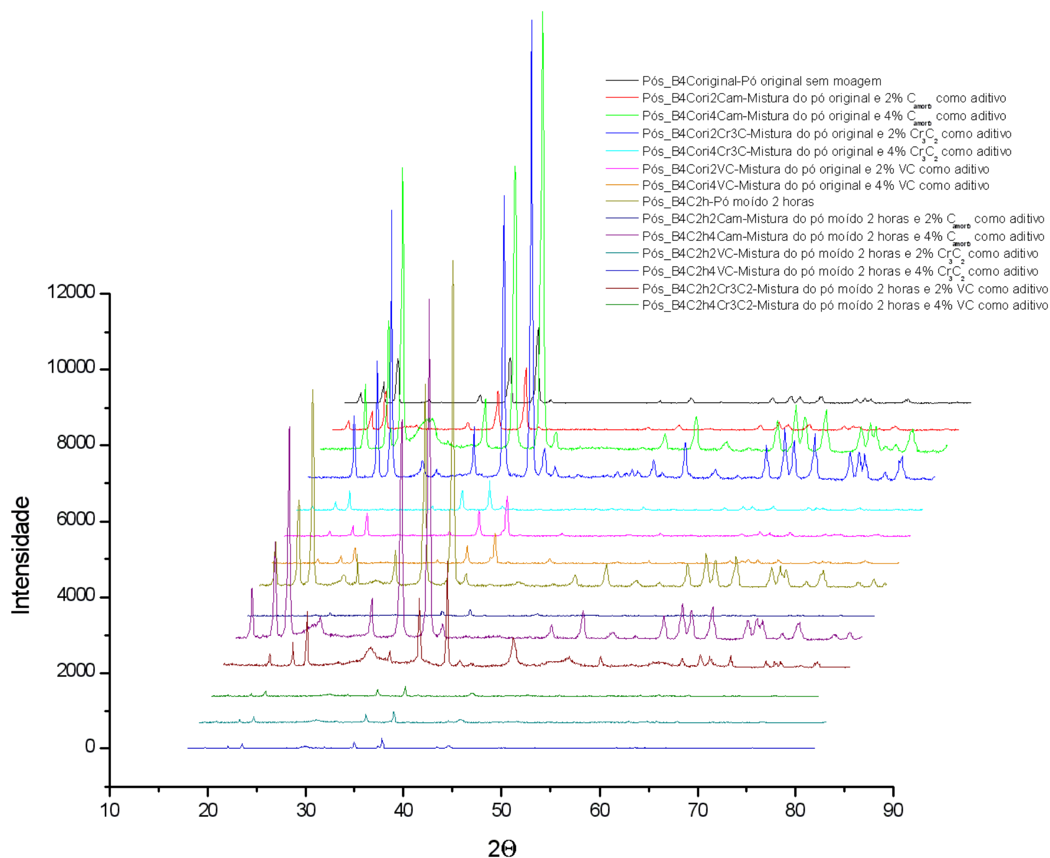


Figura 3.11 – Difratograma das misturas de pós (sem e com moagem de alta energia), sem e com aditivos.

Os difratogramas de todas as pastilhas sinterizadas estão no gráfico em forma de cascata da Figura 3.12. Em relação à figura anterior, observa-se nesta o número bem maior de picos das diversas fases surgidas como conseqüência das reações químicas ocorridas durante a sinterização.

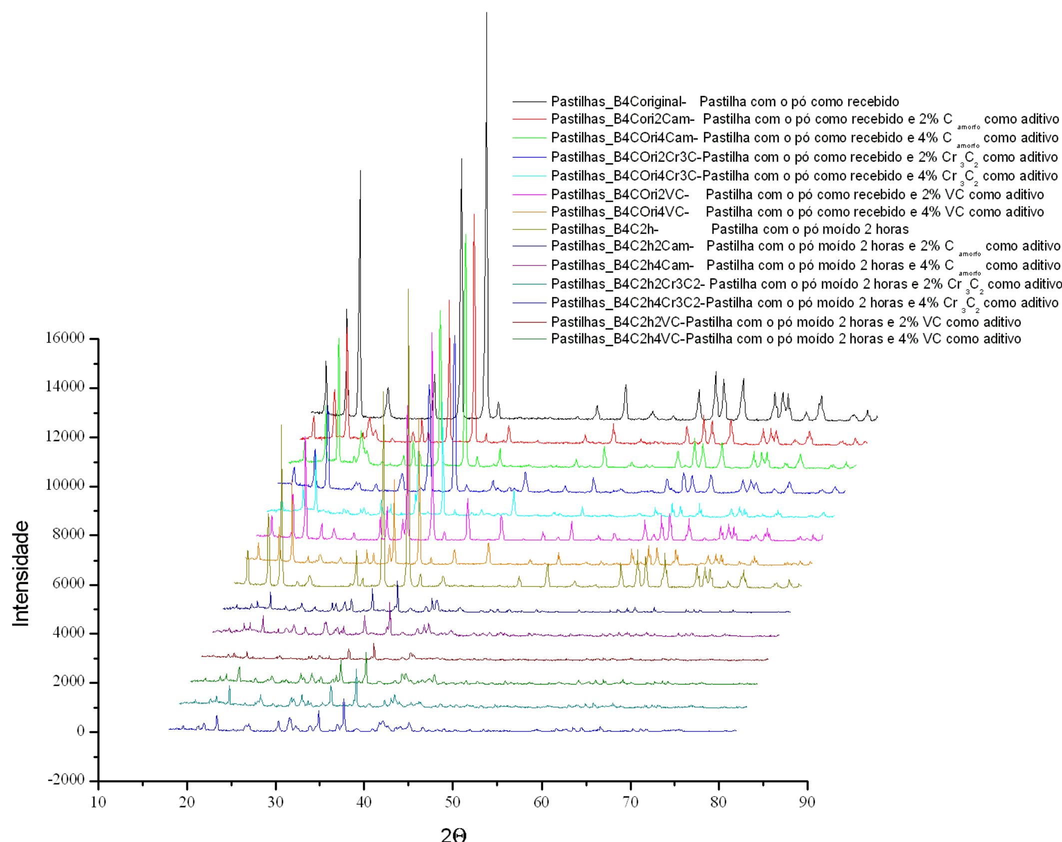


Figura 3.12 – Difratograma das pastilhas sinterizadas.

Estas análises se prestaram a caracterizar os componentes químicos resultantes do processo de moagem de alta energia e da aditivação na sinterização do carbeto de boro. De fato, o processo de determinação de composição por EDS e o refinamento das estruturas cristalográficas através do método de Rietveld foi muito interativo, onde a mesma amostra foi analisada varias vezes tanto por EDS com por Rietveld. Isto se fez necessário em função do grande número de fases presentes, como será visto adiante. A análise comparativa detalhada entre as amostras será vista na discussão, mas na Tabela 3.17 está mostrado um resumo das fases identificadas e quantificadas pelo método de Rietveld nas pastilhas sinterizadas.

Tabela 3.17 – Fases identificadas e quantificadas pelo método de Rietveld nas pastilhas sinterizadas.

B_4C original							
Fases	Puro	+ 2% C	+ 4% C	+ 2% Cr_3C_2	+ 4% Cr_3C_2	+ 2% VC	+ 4% VC
$B_{13}C_2$	98,1	94,55	98,26	96,41	94,87	96,58	94,77
Grafite 2H	1,9	5,08	1,5	1,41	1,14		2,18
Tongbaita							
VC						0,16	
ZrO2 Tetragonal							
ZrB_2		0,37	0,25	0,43		1,24	0,68
CrB_2				1,75	3,59		
Badeleita					0,39		
V_8B_7						1,31	
Quartzo low						0,71	
VB_2							2,36
Soma	**100**	**100**	**100,01**	**100**	**99,99**	**100**	**99,99**

B_4C moído 2h							
Amostras Fases	Puro	+ 2% C	+ 4% C	+ 2% Cr_3C_2	+ 4% Cr_3C_2	+ 2% VC	+ 4% VC
$B_{13}C_2$	98,5	84,49	81,68	76,66	84,43	86,23	81,94
Grafite 2H	1,24	6,7	8,89	7,02	3,65	5,32	7,83
Tongbaita							
VC						1,31	0,59
ZrO_2 Tetragonal				0,23		0,58	
ZrB_2	0,27	2,1	2,02	0,72	1,63	1,9	1,38
CrB_2				1,5	2,5		
Badeleita		1,52	1,98	0,99		0,91	1,27
V_8B_7							
Quartzo low				1,52			
VB_2						1,29	1,97
Fe_2Bmcm		1,8	1,31	0,91	2,27	1,12	1,62
LaB_6		1,24	1,97	1,17	1,06	1,18	1,29
Al_8Cr_5 I4		2,16	2,16	1,5	0,21		1,85
Moissanita 4H				1,66			
Corundum				3,57			
Al_8Cr_5				2,56	4		
WB					0,16	0,17	0,26
W2B					0,12		
Soma	**100,01**	**100,01**	**100,01**	**100,01**	**100,03**	**100,01**	**100**

A metodologia de refinamento das estruturas formadas será explicitada para as amostras abaixo.

- pastilha original;
- pastilha original com 4% Cr3C2;
- pastilha moída;
- pastilha moída com 4% Cr3C2.

A superfície de fratura da pastilha original sinterizada sem aditivo, mostrada na Figuras 3.13, apresenta uma microestrutura grosseira com poros grandes. A análise por EDS desta superfície está mostrada na Figura 3.14, onde se pode constatar a presença de contaminantes como o alumínio, silício e sódio, oriundos do processo da homogeneização da mistura. Observa-se no difratograma da pastilha sinterizada (Figura 3.19) que tais contaminantes não contribuíram para a formação de fases secundárias ou precipitados.

Quando se compara os difratogramas do pó e da pastilha sinterizada nas Figuras 3.15 e 3.16, observam-se as fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$) e grafite 2H e que praticamente não houve nenhuma alteração da composição química em decorrência da sinterização, apenas aumentou um pouco a quantidade de carbono presente na forma de grafite por causa da transformação do carbono do carbeto de boro em grafite.

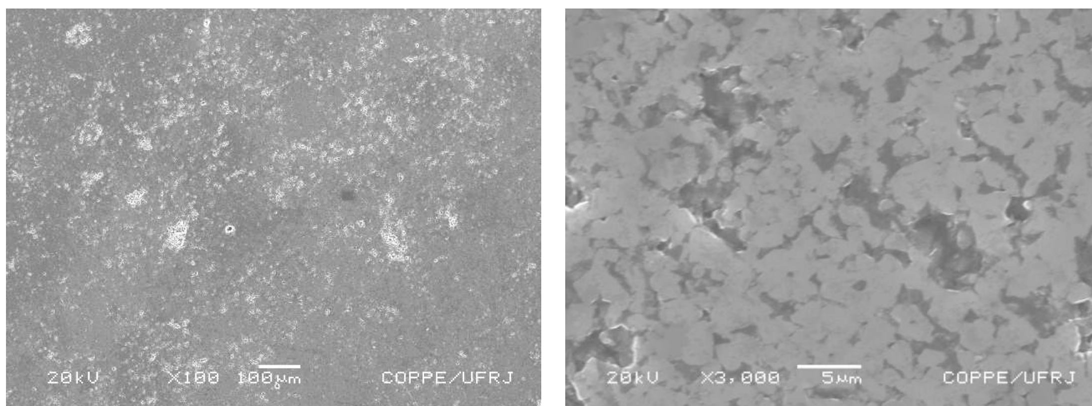


Figura 3.13 – MEV da superfície de fratura da pastilha original de B_4C sem aditivos (100x e 3k).

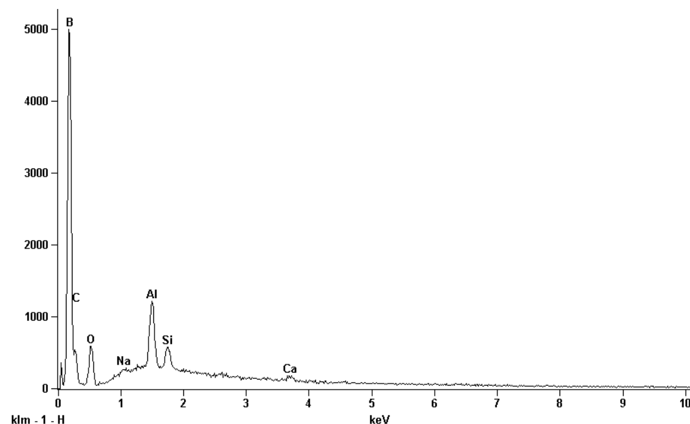


Figura 3.14 – EDS geral da pastilha original de B_4C sem aditivos.

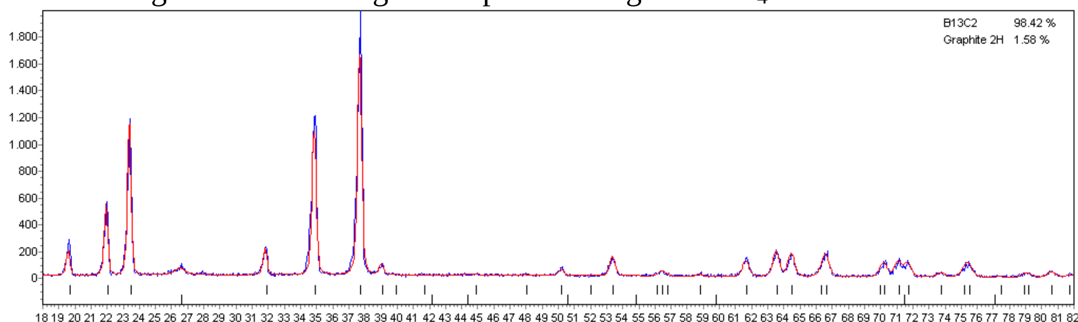


Figura 3.15 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C.

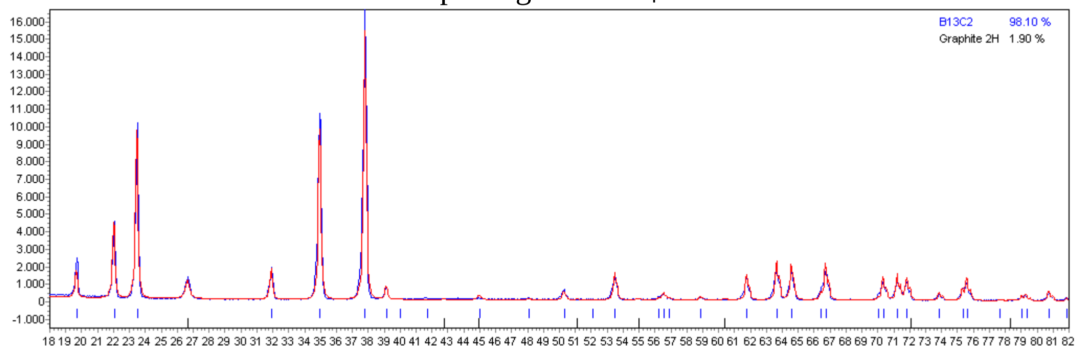


Figura 3.16 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C sem aditivos.

A Figura 3.17 mostra a superfície de fratura da pastilha com 4% de carbeto de cromo como aditivo. A microestrutura é fina, ao contrário da anterior, uniforme e com baixa presença de poros. O EDS geral, Figura 3.18, mostra a presença de contaminantes como zircônio, ferro e alumínio além das matérias primas boro, cromo e carbono. Quando a região mostrada na Figura 3.19 é vista com maior aumento, Figura 3.20, nota-se a presença de uma fase (ou inclusão) branca na superfície de fratura. O EDS realizado nestas fases brancas indicou a presença de cromo, conforme Figuras 3.21 e 3.22.

O difratograma do pó correspondente a esta pastilha e com a estrutura refinada pelo Método de Rietveld, mostrado na Figura 3.23, indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e tongbaita (Cr_3C_2).

A combinação de EDS e difratograma da pastilha permitiu ao método de Rietveld identificar e quantificar com precisão o carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, diboreto de cromo (CrB_2) e badeleita (ZrO_2), conforme a Figura 3.24.

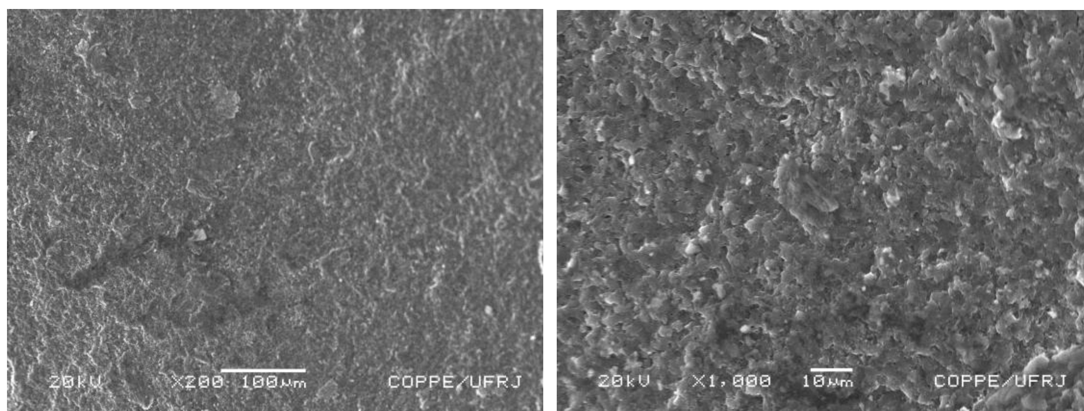


Figura 3.17 – Amostras da pastilha original com 4% Cr_3C_2 (200x e 1k)

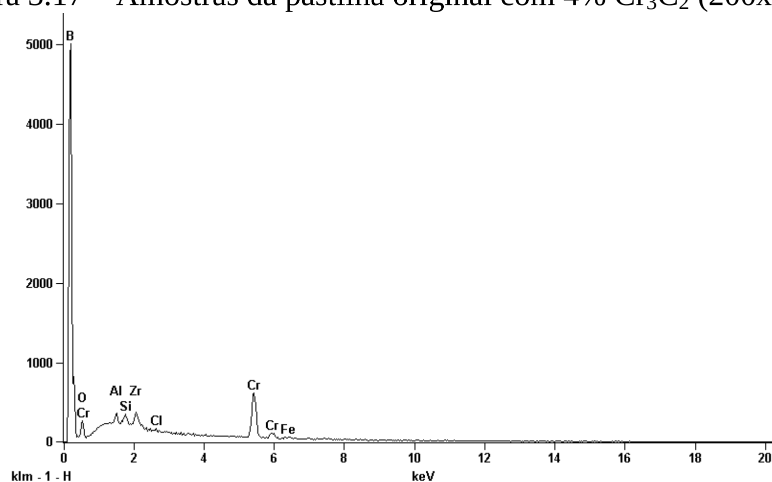


Figura 3.18 - EDS geral da amostra de B_4C original com 4% Cr_3C_2 de aditivo.

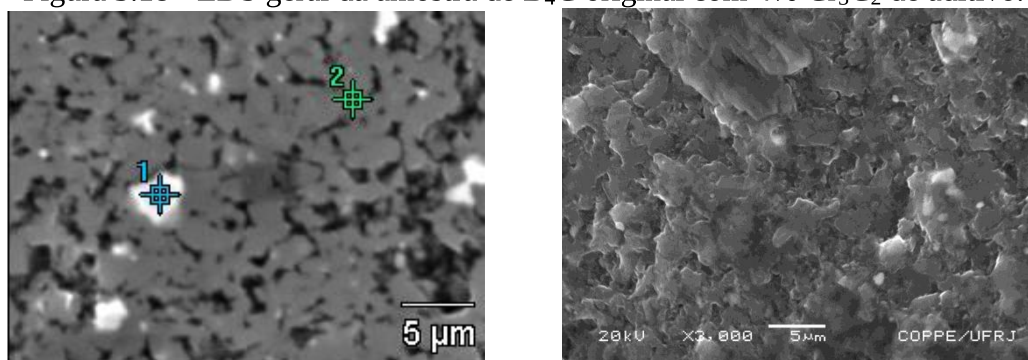


Figura 3.19 – Micrografia da amostra da pastilha original com 4% Cr_3C_2. A figura a esquerda foi feita com elétrons retroespalhados, onde os pontos 1 e 2 mostram o local de realização do EDS; enquanto a foto a direita é a mesma região com elétrons secundários.

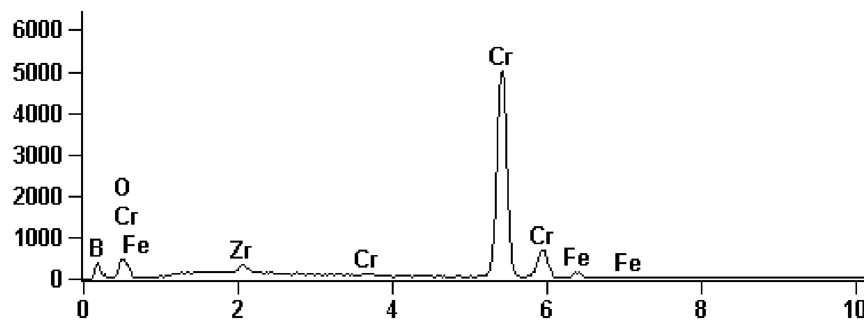


Figura 3.20 - EDS do ponto 1.

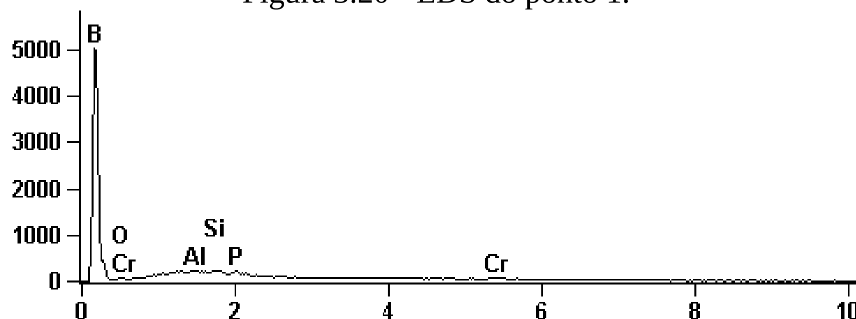


Figura 3.21 - EDS do ponto 2.

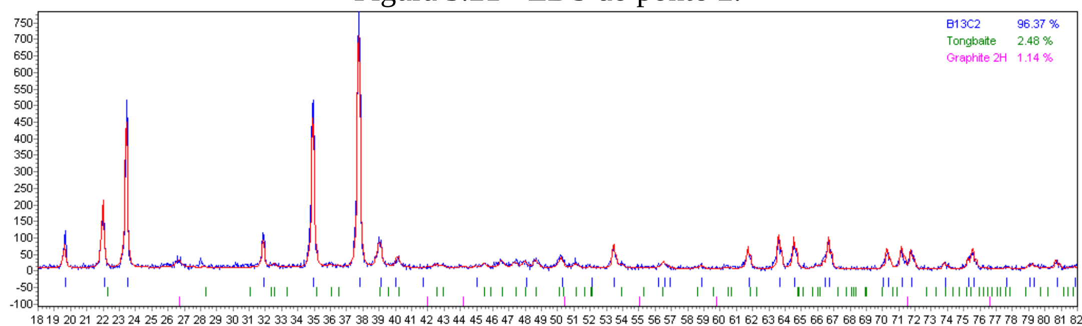


Figura 3.22 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% Cr_3C_2.

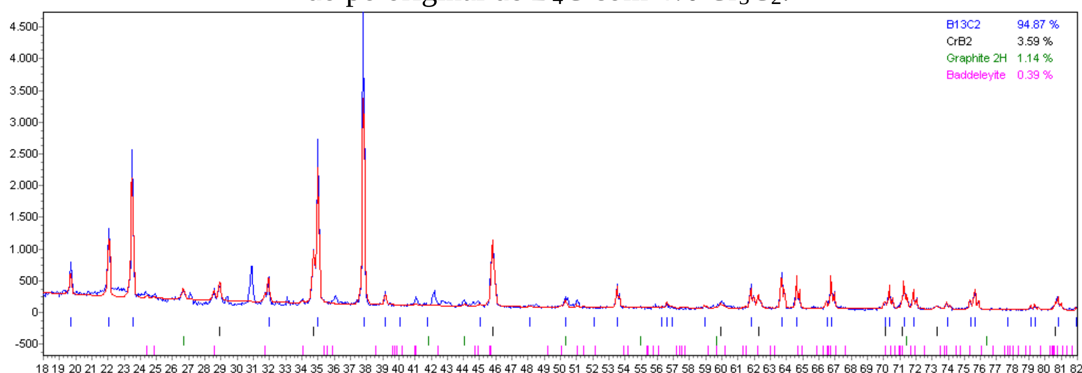


Figura 3.23 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C com 4% Cr_3C_2.

A superfície de fratura da pastilha cujo pó original submetido ao processo de moagem de alta energia durante duas horas, sem aditivos, é vista na Figura 3.24. Já as Figuras 3.25 e 3.26 mostram o EDS referente aos pontos marcados na figura anterior. De forma geral, a microestrutura é grosseira, com muitos poros e o EDS indica a

presença de contaminantes como zircônio, silício e cromo além das matérias primas boro e carbono. Há a presença de inclusões na matriz onde se realizou o EDS constatando principalmente a presença de zircônio e boro.

O difratograma do pó (Figura 3.27) indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e zircônia tetragonal. Já o da pastilha (Figura 3.28) registra apenas a presença do carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e diboreto de zircônio (ZrB_2). Assim, toda a zircônia proveniente das microesferas de moagem foi transformada em diboreto de zircônio durante a sinterização, uma vez que as esferas foram a principal fonte de entrada de zircônia no sistema.

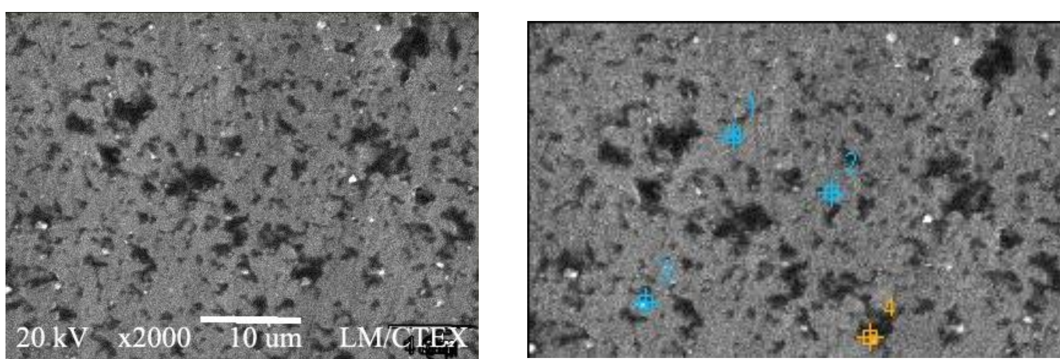


Figura 3.24 – Superfície da pastilha moída 2 horas sem aditivos (2k x), com os pontos indicando a localização do EDS pontual.



Figura 3.25 - EDS do ponto 1

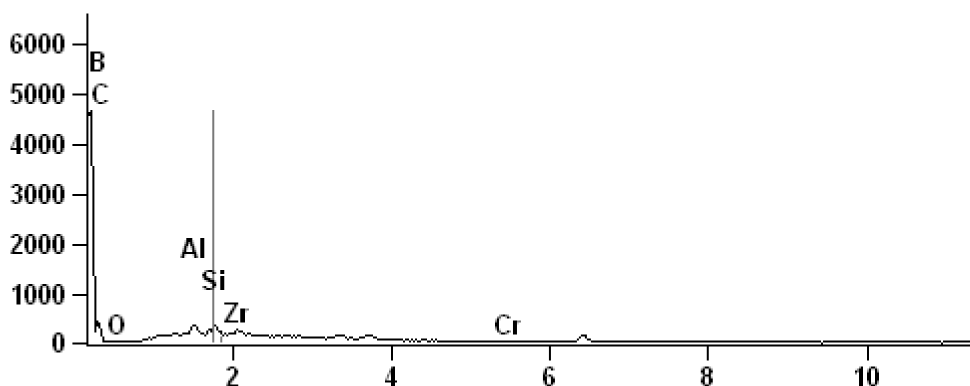


Figura 3.26 - EDS do ponto 4

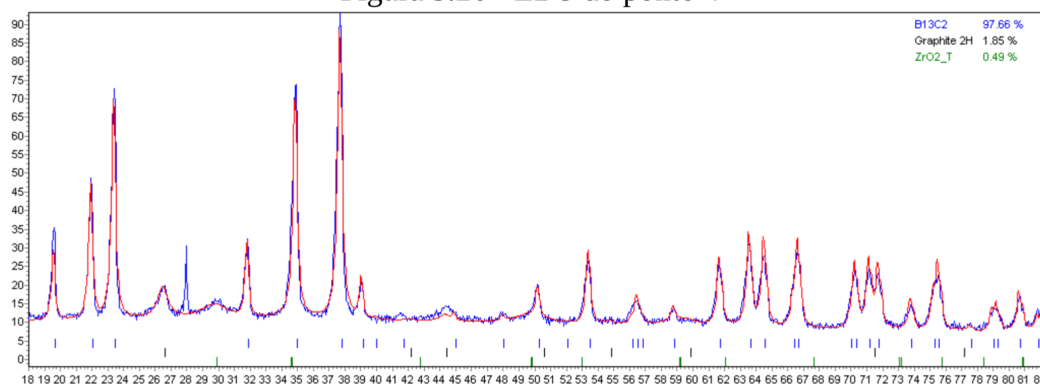


Figura 3.27 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas sem aditivos.

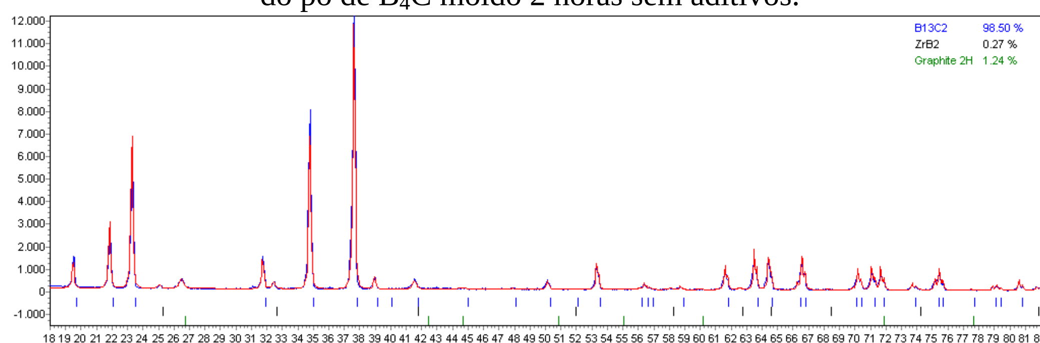


Figura 3.28 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C moída 2 horas sem aditivos.

A superfície de fratura da pastilha moída com 4% de carbeto de cromo é vista na Figura 3.29, onde se ressalta a dispersão de fases secundárias brancas por toda a microestrutura, sendo que em algumas regiões se formam aglomerados das mesmas.

O EDS visto na Figura 3.30 mostra a presença de diversos elementos como zircônio, silício, ferro, alumínio e cromo. O difratograma do pó visto na Figura 3.31 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, zircônia tetragonal e carbeto de cromo (tongbaita). Já o da pastilha visto na Figura 3.32 registra a presença de 10 fases distintas tais como o diboreto de zircônio (ZrB_2), carbeto de silício (moissanita), carbeto de cromo (CrB_2), além do carbeto de boro ($B_{13}C_2$) e grafite 2H.

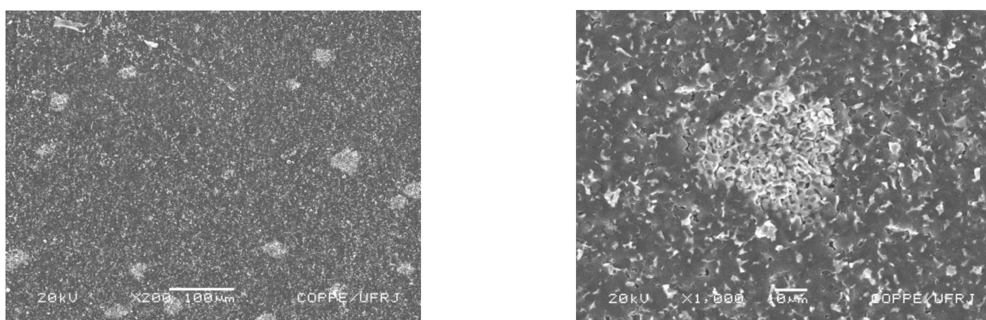


Figura 3.29 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 4% Cr_3C_2 (200x e 1k)

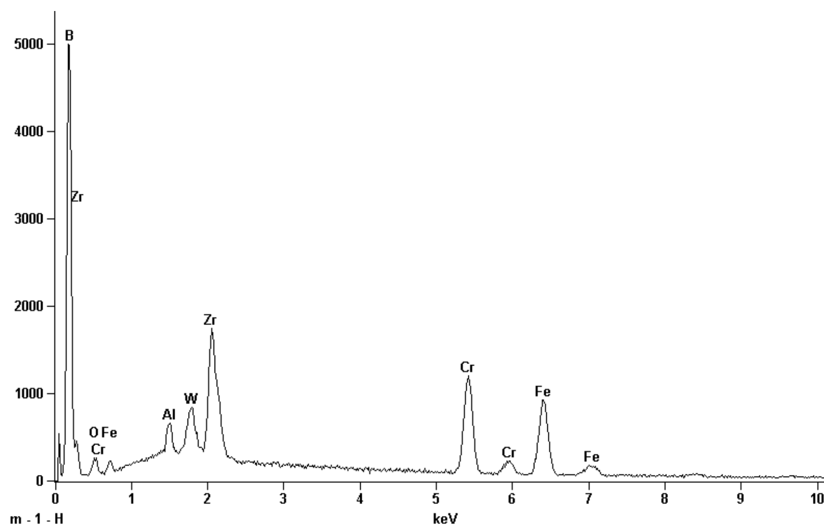


Figura 3.30 - EDS da amostra sinterizada de B_4C moído 2 horas aditivado com 4% Cr_3C_2.

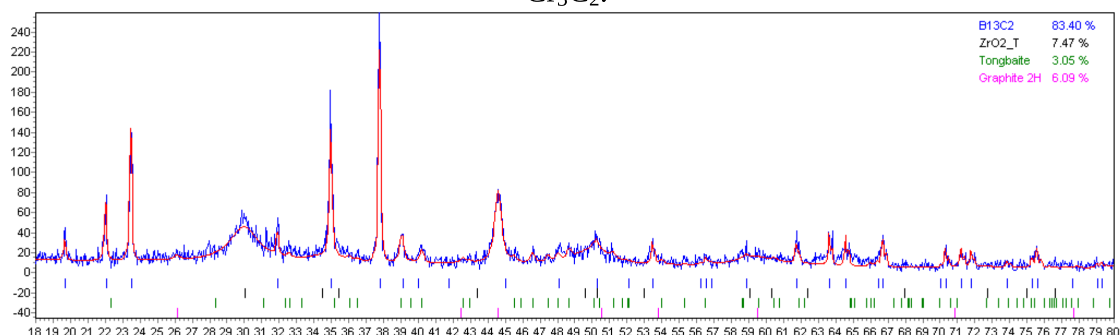


Figura 3.31 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2.

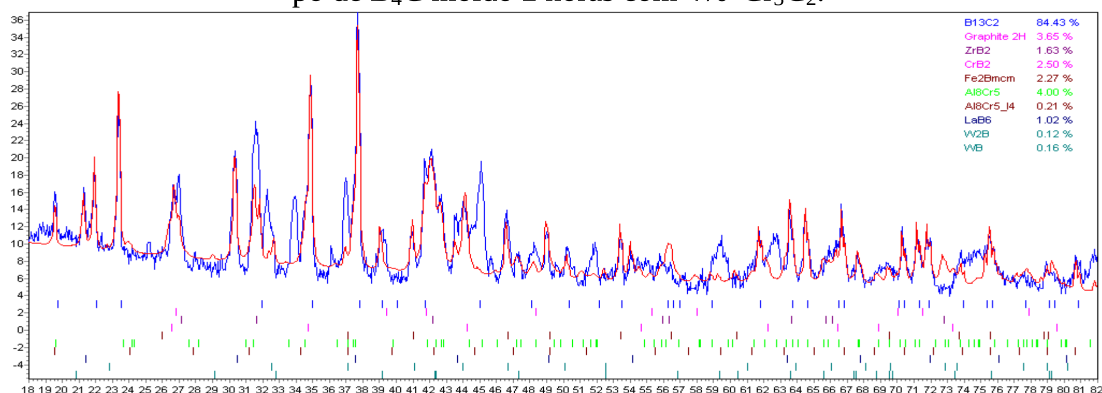


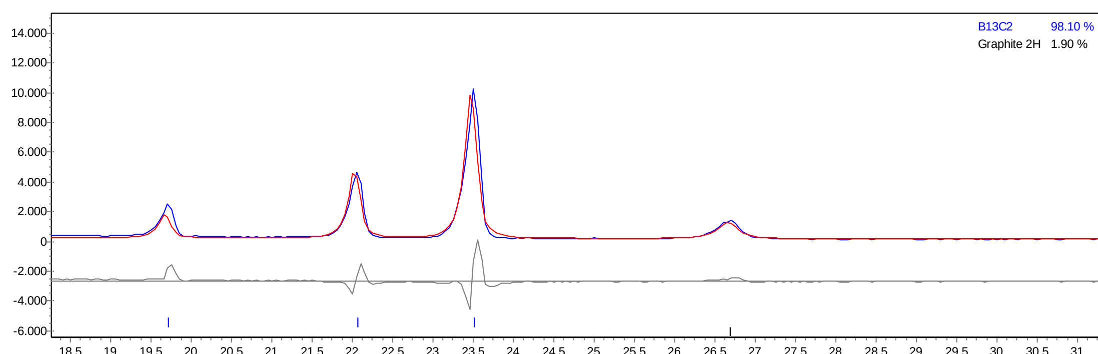
Figura 3.32 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2.

A Tabela 3.18 abaixo mostra de maneira sintética os indicadores estatísticos fornecidos pelo programa TOPAS®, conforme explicado no item 2.17, para os difratogramas de todas as pastilhas sinterizadas.

Tabela 3.18 – Indicadores do Método de Rietveld das pastilhas sinterizadas.

AMOSTRAS	Rexp	Rwp	Rp	GOF
B_4C original	4,76	23,18	18,78	4,87
B_4C original 2% C	5,73	16,02	12,44	2,79
B_4C original 4% C	5,28	17,68	14,23	3,35
B_4C original 2% Cr_3C_2	6,19	20,20	16,06	3,26
B_4C original 4% Cr_3C_2	7,37	20,35	15,43	2,76
B_4C original 2% VC	6,62	16,53	13,03	2,5
B_4C original 4% VC	7,81	15,6	12,59	2,0
B_4C moído 2 horas	5,70	19,03	15,26	3,34
B_4C moído 2 horas 2% C	9,06	22,39	17,01	2,47
B_4C moído 2 horas 4%C	8,37	23,80	17,89	2,84
B_4C moído 2 horas 2% Cr_3C_2	8,49	23,91	18,42	2,82
B_4C moído 2 horas 4% Cr_3C_2	10.07	34.63	25.86	3.44
B_4C moído 2 horas 2% VC	10,8	19,88	15,74	1,84
B_4C moído 2 horas 4% VC	9,30	24,92	19,19	2,68

Observam-se os valores de GOF bem superiores ao mínimo esperado, que é de 2,0, o que não significa que o ajuste não foi bem feito. A Figura 3.33 abaixo mostra a seqüência ampliada de diversas regiões do difratograma (linha azul) e seu respectivo refinamento (linha vermelha). O GOF desta amostra é de 4,87. Entretanto uma das maneiras de se verificar a qualidade do ajuste é pela análise visual, a qual mostra que o ajuste obtido é ótimo [66]. A razão desta discrepância nos valores do GOF está relacionada com a estrutura cristalina do $B_{13}C_2$, que será detalhada na discussão de resultados.



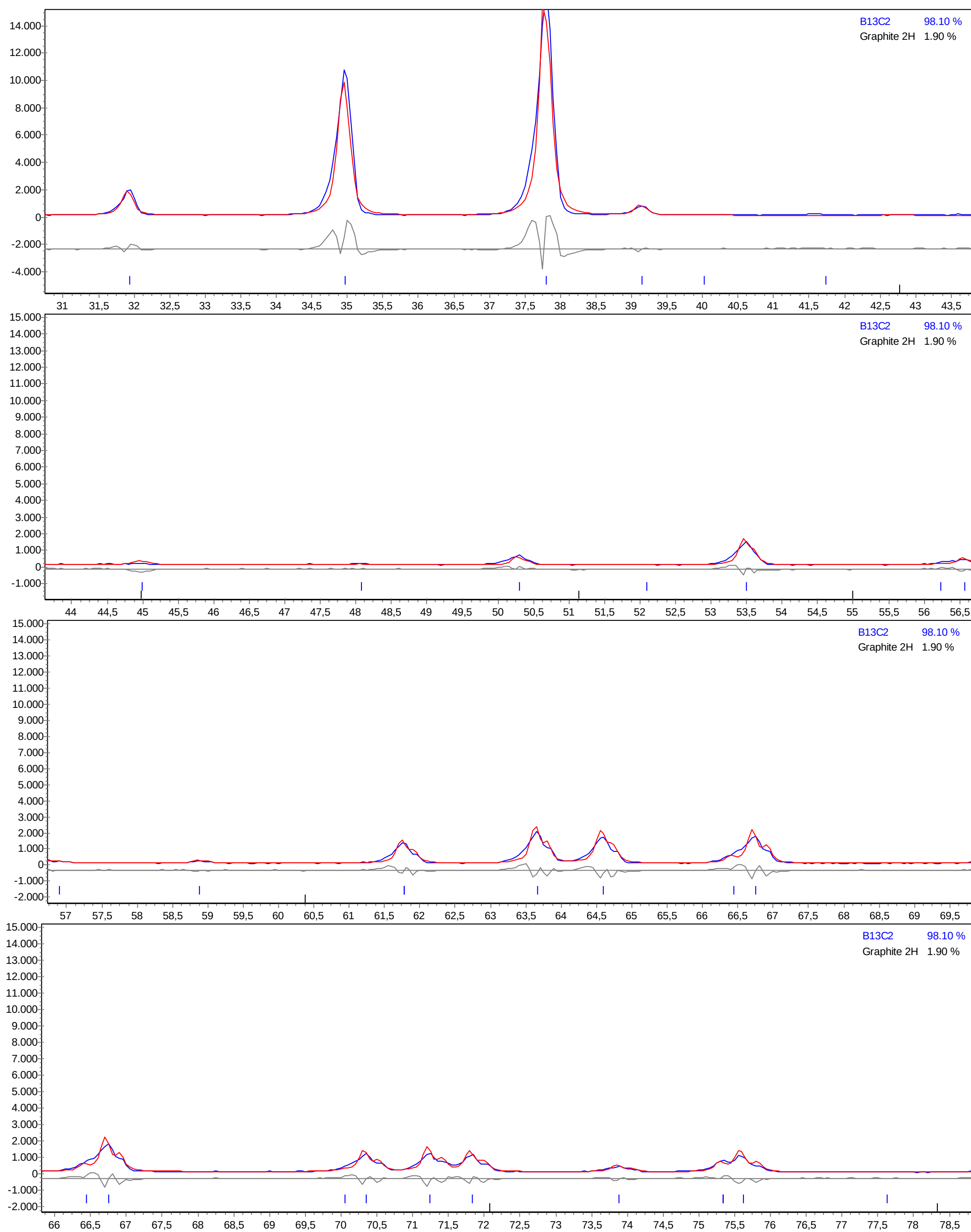


Figura 3.33 – Ampliação de regiões do difratograma da pastilha original sem aditivos.

CAPITULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - INTRODUÇÃO

Nesta seção serão analisados os resultados experimentais obtidos e comparados com os da literatura disponível, quando pertinente. Cabe aqui salientar que foi encontrada apenas uma referência na literatura para o emprego da ativação mecanoquímica do pó de carbeto de boro para favorecer a densificação [18]. De fato, existem algumas referências da ativação mecanoquímica na moagem de intermetálicos [3]. Em conseqüência, também não se encontram muitas referências na literatura para a caracterização microestrutural das fases formadas, o que trouxe a necessidade do método de Rietveld para completar o presente estudo.

Por causa disto, a discussão será conduzida de forma a validar os efeitos da ativação mecanoquímica através da moagem de alta energia e da aditivação por carbetos metálicos para a sinterização do carbeto de boro. A principal metodologia para tal validação é o método de Rietveld para o refinamento da microestrutura das fases compostas nas reações químicas durante a sinterização.

4.2 – PROCESSAMENTO DOS PÓS

A primeira etapa do trabalho experimental consistiu em submeter o pó de carbeto de boro original, como recebido, ao processo de moagem de alta energia, conforme descrito na seção 3.3. A análise da distribuição granulométrica após a moagem está mostrada nas Figuras 4.1 e 4.2, sendo a segunda figura em escala logarítmica para evidenciar melhor os resultados. Observa-se uma redução das partículas de maior diâmetro (de 4 a 12 μm) e aglomeração na faixa nanométrica (abaixo de 0,1 μm), mas mantendo o caráter bimodal da distribuição, o que é típico dos processos de moagem [3]. No caso das partículas de maior diâmetro, a redução se dá pela quebra das mesmas, enquanto a supressão da faixa nanométrica é indicativa de aglomeração, a qual pode ter sido causada por efeitos de energia de superfície, união química ou mecânica [3]. O processo de moagem pode ter gerado uma grande quantidade de partículas nanométricas que se aglomeraram e não foram detectadas pelo

analisador do tamanho de partículas. O que acarretou variação na mudança da distribuição granulométrica não será aprofundado; entretanto, os dados relevantes ao processo de sinterização serão abordados abaixo.

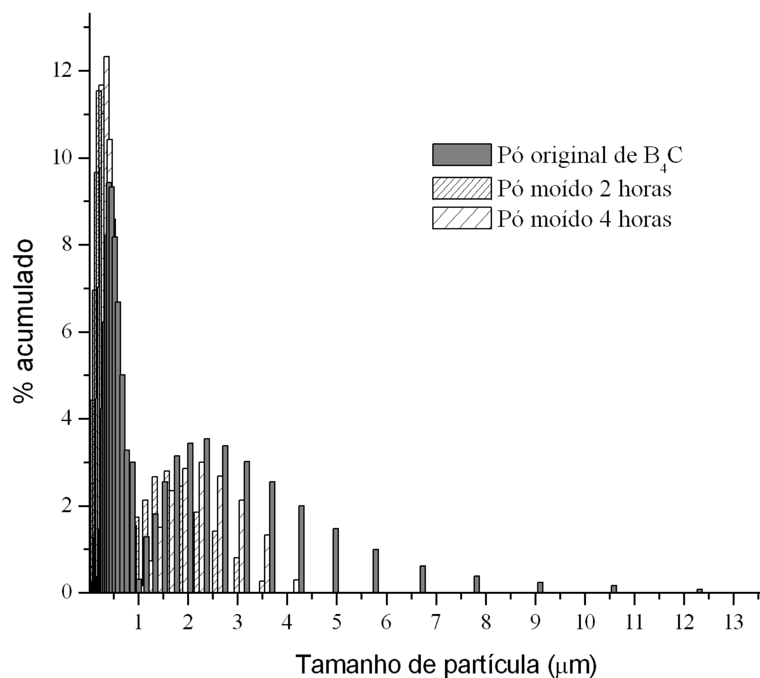


Figura 4.1 – Histograma da distribuição granulométrica do pó de carbeto de boro original e submetido à moagem de alta energia por 2 e 4 horas.

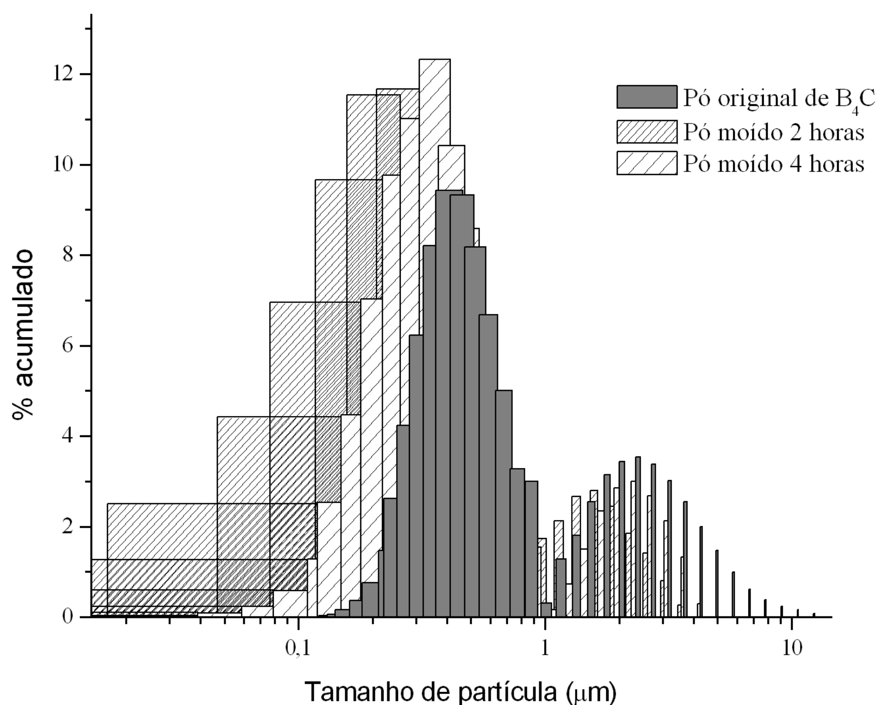


Figura 4.2 – Histograma da distribuição granulométrica (escala de logaritmo) do pó de carbeto de boro original e submetido à moagem de alta energia por 2 e 4 horas.

A análise da distribuição granulométrica requer a seleção de parâmetros que sejam verdadeiramente representativos da própria distribuição. Observando a Figura 4.3, fica claro que tanto o uso da média, como o da moda ou mediana não são os melhores indicadores para representar uma distribuição bimodal, como a obtida aqui. Esta afirmação pode ser exemplificada com os dados mostrados na Tabela 4.1, onde se nota que os valores de D_{50}, D(3,2) e área superficial obtida pela técnica e laser ficaram praticamente inalteradas, o que não foi observado nas Figuras 4.1 e 4.2.

Um parâmetro pouco usado, mas que representou melhor o efeito da moagem na presente distribuição granulométrica foi o do momento volumétrico D(4,3). Este variou de 1,06 para 0,69 e 0,66 conforme o tempo de moagem foi de 2 e 4 horas, respectivamente. Estes números mostram que a eficácia do processo é elevada para 2 horas de moagem, mas doravante a alteração no D(4,3) foi praticamente nula. Estes dados indicam que a sinterização dos materiais com pós moídos por 4 horas não seria necessária.

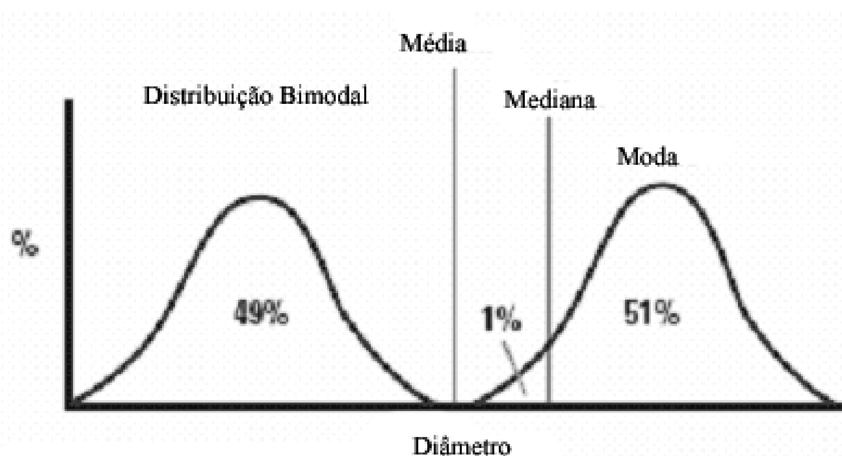


Figura 4.3 – Distinção entre média, moda e mediana para a distribuição bimodal. [56]

Tabela 4.1 – Indicadores da Distribuição Granulométrica do B_4C.

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{100} (μm)	D(3,2)	D(4,3)
original	0.20	0.42	2.89	12.21	0.39	1.06
2h	0.20	0.36	1.71	3.60	0.36	0.69
4h	0.20	0.37	1.89	3.60	0.36	0.66

Uma outra técnica de avaliar a eficiência de moagem e a respectiva redução no tamanho de partícula é através da medição área superficial por BET, que não leva em conta efeitos de aglomeração. Os dados do BET para as diferentes condições de moagem estão mostrados na Tabela 4.2, onde se observa um aumento de quase 100% da área superficial para 2 horas de moagem, enquanto que para 4 horas de moagem o valor foi igual ao de 2 horas. A combinação dos dados de BET com o de D(4,3) mostram que a sinterização de partículas com tempo de moagem superiores a 2 horas não se faz necessário, visto que a reatividade dos dois pós deve ser praticamente idêntica pois os dois parâmetros são praticamente iguais.

Tabela 4.2 – BET do pó moído.

Pó	Área Superficial
B_4C original	5.16 m^2/g
B_4C moído 2 horas	9.72 m^2/g.
B_4C moído 4 horas	9.92 m^2/g.

Como o processo de moagem de alta energia é extremamente abrasivo, podendo causar até contaminação do material moído [56], fez-se necessária a avaliação da possível contaminação. Os dados de difração do pó como recebido e o moído por 2 horas estão mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Em ambas as Figuras, a linha azul representa o difratograma e a vermelha a simulação do difratograma através do método de Rietveld. Os resultados mostram uma excelente correlação entre o medido e o simulado, que as fases majoritárias são $B_{13}C_2$ e grafite 2H, cujos teores são de 98% e 1,5%, respectivamente. Nota-se, também, que o material moído por 2h apresentou picos com altura 20 vezes inferir ao não moído para as mesmas condições de ensaio e que a razão entre a altura do maior pico e as dos demais também foi reduzida. Este tipo de comportamento é observado quando há uma forte redução no tamanho médio de partícula [66] e/ou ocorrência de textura [66], como foi observado no presente trabalho.

Outro ponto a ser notado é que o teor de ZrO_2 no material moído foi muito baixo (0,49%), dado que um material semelhante ao aqui moído [56] e com as mesmas condições de moagem apresentou níveis ZrO_2 bem superiores ao aqui observado.

Por outro lado, todos os dados de difratometria do pó moído por 2h e homogeneizado na presença dos aditivos (vide Tabela 3.16) mostraram que o teor

médio de ZrO_2 foi de aproximadamente 7%, um valor bem superior ao do pó sem aditivo. Uma explicação definitiva para tal evento não foi encontrada, contudo, algumas hipóteses podem ser discutidas:

1. A zircônia estava finamente dispersa no pó moído e durante a homogeneização com os aditivos, ela se agregou e atingiu o teor de 7%;
2. Este valor baixo medido pode ter por origem a seleção da amostra, que em tese deveria ser homogênea.
3. Outra possível fonte de contaminação de zircônia seria as bolas do moinho de homogeneização, onde as misturas foram preparadas.

A 1ª hipótese é de difícil apuração experimental, mas as demais podem ser avaliadas em posteriores trabalhos futuros.

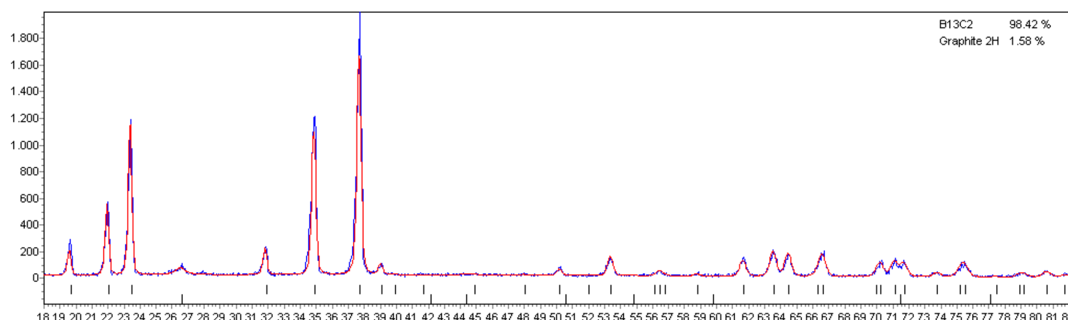


Figura 4.4 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C.

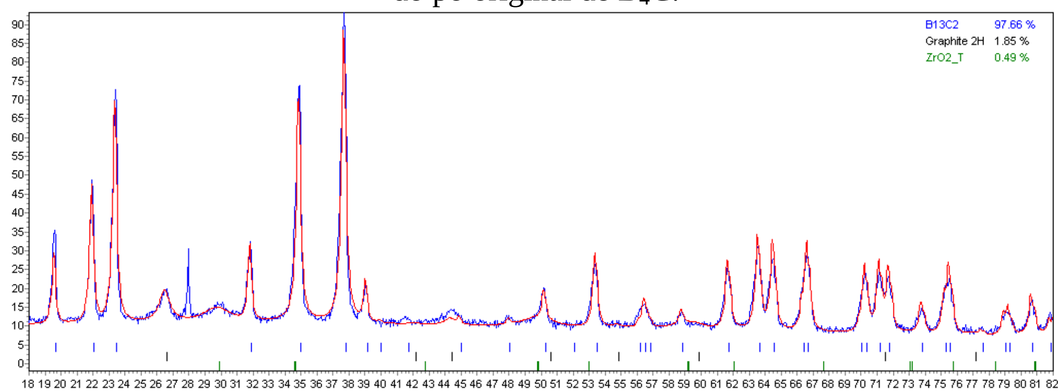


Figura 4.5 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas.

4.3 – PRENSAGEM A QUENTE DO B_4C

Os dois pós, o original e o moído 2 horas foram submetidos ao mesmo processo de prensagem a quente (Temperatura = 1800°C; pressão = 20 MPa e atmosfera de argônio) com os diferentes aditivos em quantidades diferentes (2 e 4%p/p). Logo o produto final, a pastilha sinterizada, poderia apresentar propriedades diferentes em conseqüência das diferentes composições químicas. Para investigar as possíveis diferenças, foram medidas e calculadas inicialmente as densidades das pastilhas por 3 diferentes métodos (Arquimedes, picnometria a Hélio e difração de raios-x) cujos valores são mostradas sinteticamente na Tabela 4.3 e na Figura 4.6.

A escolha da medida da densidade para inferir e explicitar possíveis influências das diferentes composições se deve ao fato de que é o método mais simples e confiável para correlacionar as diferentes variáveis do processamento do pó durante a sinterização. Analisando tais resultados, observa-se que os diferentes valores evidenciaram transformações microestruturais em função da moagem do pó, que alterou a composição química do pó de partida e da aditivação. A discussão destes diferentes métodos permitirá determinar qual foi a alteração da microestrutura determinante para se obter os altos índices de densificação.

Tabela 4.3 – Densidades das pastilhas (g/cm^3) obtidas pelos 3 métodos.

Número e nome das amostras		Arquimedes	Picnometria	Teórica (Rx)
13	B_4C original	2,01	2,50	2,49
1	B_4C original + 2% C	2,14	2,41	2,47
2	B_4C original + 4% C	1,93	2,36	2,46
11	B_4C original + 2% Cr_3C_2	2,10	2,47	2,55
12	B_4C original + 4% Cr_3C_2	2,02	2,50	2,60
7	B_4C original + 2% VC	2,11	2,49	2,58
9	B_4C original + 4% VC	2,11	2,49	2,58
14	B_4C moído 2 horas	1,97	2,35	2,51
3	B_4C moído 2 horas + 2% C	2,57	2,66	2,76
4	B_4C moído 2 horas + 4% C	2,71	2,74	2,75
5	B_4C moído 2 horas + 2% VC	2,78	2,79	2,80
6	B_4C moído 2 horas + 4% VC	2,73	2,74	2,82
8	B_4C moído 2 horas + 2% Cr_3C_2	2,75	2,75	2,77
10	B_4C moído 2 horas + 4% Cr_3C_2	2,80	2,73	2,81

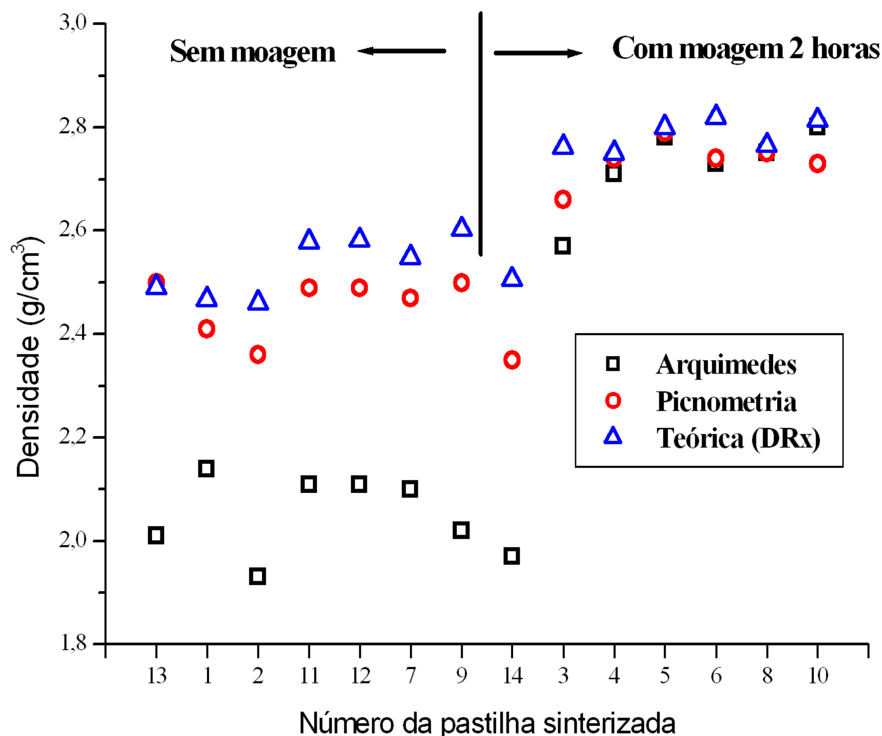


Figura 4.6 – Densidades (g/cm^3) pelos 3 métodos das pastilhas sinterizadas.

Na figura acima é possível observar a diferença entre os valores, sendo esta conseqüência do tipo de volume que cada método explicita. Considerando-se que no método de Arquimedes, ao se obter o valor de massa seco, imerso e úmido, infere-se o volume do aglomerado ("bulk") ou volume aparente. Este é constituído pelo volume de sólido real existente na amostra acrescido dos volumes de poros fechados e abertos. Já na picnometria é obtido o volume do sólido real acrescido do volume de poros fechados. Finalmente na modelagem da microestrutura pelo Método de Rietveld é obtido o volume teórico real, ou cristalográfico, do compósito formado em função das fases constituintes.

É interessante observar que as densidades das pastilhas sinterizadas com o pó moído 2 horas convergem para um mesmo valor, enquanto que as fabricadas com o pó original, os 3 valores de densidade são bem distintos. Isto é devido às quantidades diferentes de poros fechados na estrutura. Conforme se observa na Figura 4.7, o volume de poros abertos praticamente zerou nas amostras moídas e aditivadas.

Para se avaliar de um modo global como o material densificou, calcula-se a razão entre a densidade obtida por Arquimedes e a densidade teórica. Desta maneira é possível determinar a densidade relativa alcançada na sinterização, em percentual de densificação. Entretanto como ocorreram reações químicas durante a sinterização do pó

moído e aditivado, formando compostos com densidade superior à densidade teórica tabelada do carbeto de boro, foi necessário calcular a densidade relativa pela razão entre a densidade por Arquimedes e a densidade cristalográfica sendo esta considerada como a teórica. Assim, evitaram-se distorções no valor de densidade relativa.

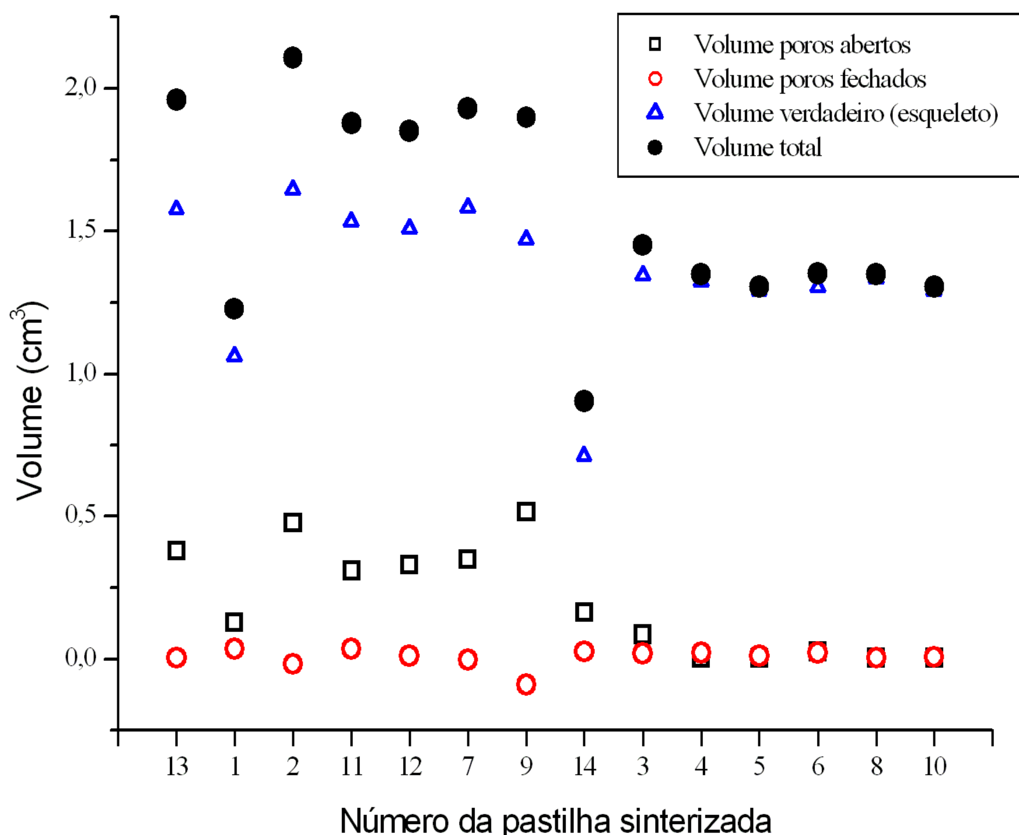


Figura 4.7 – Volume de poros abertos, de poros fechados, verdadeiro e total das amostras.

A Tabela 4.4 junto com a Figura 4.8 explicita isto e se observam que os valores das densidades das amostras submetidas à moagem de alta energia e aditivadas são superiores ao da densidade teórica do carbeto de boro (2,45 g/cm^3) [10,11]. Uma possível explicação é a formação de outras fases, durante a sinterização, ativadas pelo processo de moagem de alta energia. Tais densidades apresentaram valores relativos acima de 92% (média de 97%) da densidade teórica do composto. Já aquelas que receberam apenas os aditivos sem moagem ou foi apenas moída densificaram em média 80% da densidade teórica. Da análise da figura 4.8 pode se inferir o efeito sinérgico da moagem de alta energia e da aditivação na diminuição da quantidade de poros presentes na microestrutura, o que favoreceu a sinterização do carbeto de boro.

Tabela 4.4 – Valores de densidade aparente e cristalográfica (g/cm^3) e % densidade relativa.

AMOSTRA		Densidade aparente	Densidade teórica	Densidade Relativa (%)
13	B_4C original	2,002	2,490	80,40
1	+ 2% C	2,134	2,467	86,50
2	+ 4% C	1,921	2,461	78,07
11	+ 2% VC	2,103	2,578	81,57
12	+ 4% VC	2,104	2,582	81,49
7	+ 2% Cr_3C_2	2,089	2,548	81,98
9	+ 4% Cr_3C_2	2,014	2,603	77,38
14	B_4C moído 2 horas	1,967	2,506	78,49
3	+ 2% C	2,560	2,762	92,67
4	+ 4% C	2,700	2,751	98,16
5	+ 2% VC	2,770	2,800	98,91
6	+ 4% VC	2,718	2,820	96,40
8	+ 2% Cr_3C_2	2,742	2,766	99,16
10	+ 4% Cr_3C_2	2,787	2,814	99,05

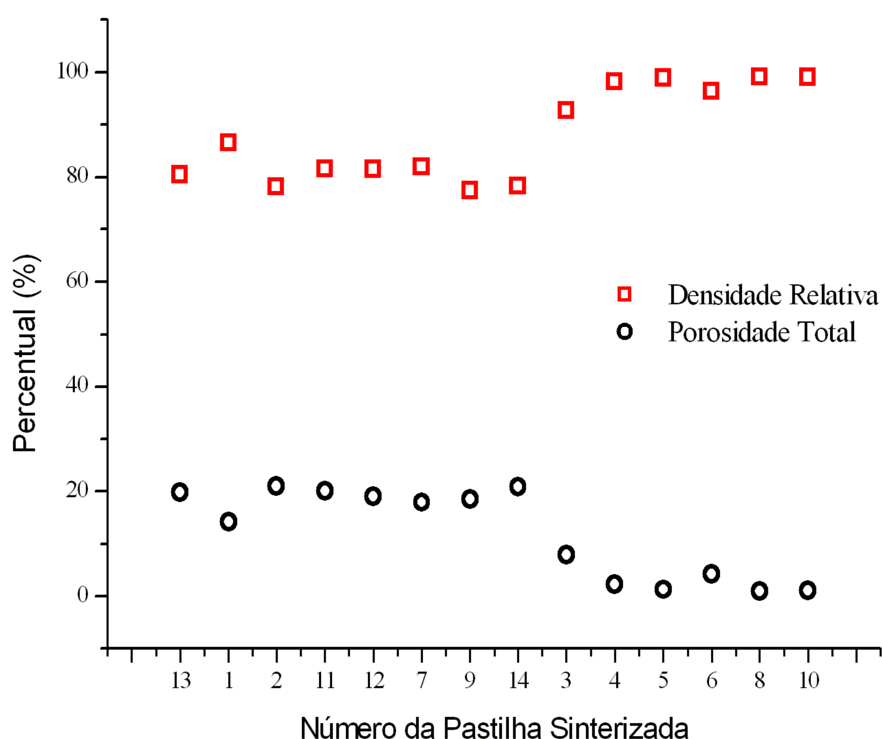


Figura 4.8 – Percentual da densidade relativa e da porosidade total das pastilhas sinterizadas.

A Tabela 4.5 detalha com mais precisão, as alterações na densidade aparente, por Arquimedes e na densidade relativa. As alterações foram calculadas normalizando os valores da densidade e da densidade relativa da pastilha em relação a pastilha com o pó original e da pastilha com o pó moído 2 horas, ambas sem aditivos. Pode-se observar que:

1. O uso de aditivos no pó original resultou em um aumento médio de densidade aparente de 2,94%, já a densidade relativa teve um aumento de 0,95%;
2. Para o pó moído por 2 horas, o uso de aditivos resultou em um aumento médio de densidade aparente de 37,92%, enquanto a densidade relativa aumento de 24,08%;
3. A moagem do pó por 2 horas não foi suficiente para aumentar a densidade das pastilhas e a zircônia por si só não aumenta a densidade do material;
4. O C foi o aditivo que produziu a maior oscilação na densidade, chegando a cerca de 10% para o pó original e 7% para o pó moído, isto para uma variação de apenas 2% em peso;
5. O aumento de teor de 2 para 4% Cr_3C_2 reduziu a densidade da pastilha com o pó original;
6. Nas pastilhas moídas e aditivadas com carbetos metálicos, o aumento médio da densidade chegou a cerca de 40% e da densidade relativa de 24%;
7. Nas pastilhas moídas e aditivadas com carbetos metálicos, o aumento médio da densidade teórica chegou a cerca de 14% em relação a densidade tabelada do B_4C puro.

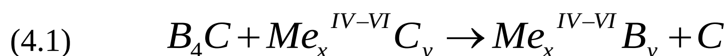
Tabela 4.5 – % alteração na densidade aparente e na densidade relativa, normalizando em relação ao pó sem aditivo, tanto o moído quanto o original.

	AMOSTRA	**Densidade aparente**	**% Alteração**	**% Densidade relativa**	**% Alteração**
AMOSTRAS COM O PÓ ORIGINAL	**Puro**	**2,002**	**0,00%**	**80,4**	**0,00%**
	+ 2% C	2,134	6,59%	86,5	7,59%
	+ 4% C	1,921	-4,05%	78,07	-2,90%
	+ 2% VC	2,103	5,04%	81,57	1,46%
	+ 4% VC	2,104	5,09%	81,49	1,36%
	+ 2% Cr_3C_2	2,089	4,35%	81,98	1,97%
	+ 4% Cr_3C_2	2,014	0,60%	77,38	-3,76%
AMOSTRAS COM O PÓ MOÍDO 2 HORAS	**Puro**	**1,967**	**0,00%**	**78,49**	**0,00%**
	+ 2% C	2,560	30,15%	92,67	18,07%
	+ 4% C	2,700	37,26%	98,16	25,06%
	+ 2% VC	2,770	40,82%	98,91	26,02%
	+ 4% VC	2,718	38,18%	96,4	22,82%
	+ 2% Cr_3C_2	2,742	39,40%	99,16	26,33%
	+ 4% Cr_3C_2	2,787	41,69%	99,05	26,19%

4.4 – SINTERIZAÇÃO

A obtenção de elevadas densidades em cerâmicos não óxidos, tais como o B_4C, SiC e Si_3N_4, é extremamente difícil de se atingir em materiais puros. A razão para esta dificuldade são as ligações covalentes do material, que fazem os mecanismos de transporte de massa eliminadores de poros (difusão no volume e no contorno de grão) só se tornarem efetivos em elevadas temperaturas, próximas a da fusão do material. Por conta disso, a temperatura usual de sinterização do B_4C para se obter densidades acima de 95% da densidade teórica está acima de 2100 °C [11].

Via de regra, a densificação destes materiais é feita com o auxílio de aditivos, os quais atuam nos mecanismos de transporte da massa. O emprego de carbetos dos metais de transição (Grupo IV-VI) como aditivos de sinterização do carbeto de boro não é recente [16, 18, 20, 22], apesar do efeito destes carbetos na sinterização ainda ser pouco conhecido. A interação entre estes metais e o carbeto de boro é baseada na reação mostrada pela equação 4.1 [16].



$$B_4C + Me_x^{IV-VI}C_y \rightarrow Me_x^{IV-VI}B_y + C \quad (4.1)$$

Normalmente tais estudos com B_4C estão baseados em homogeneização convencional, isto é, sem moagem de alta energia, exceto o estudo de Radev [18]. Neste trabalho o autor empregou quantidades de 5, 10 e 20% de aditivos, além de empregar esferas e potes revestidos de aço, onde o material moído foi lixiviado após o processo de moagem para tirar o elemento Fe. As pastilhas foram prensadas a quente a 2100 °C, usando pressão de 20 MPa e atmosfera de argônio. A ativação mecanoquímica da moagem, aliada aos aditivos, determinaram a atividade do material durante a sinterização e a densidade assim obtida foi de 2,52 g/cm^3. Em outro trabalho do mesmo autor [67], ele constatou que o emprego de carbetos metálicos (VC e WC) aumentou a quantidade de fases contendo carbono nas amostras e que parte dos átomos de boro ocupantes dos sítios icosaédricos foram substituídos por cátions metálicos. Isto aumentou a rigidez da matriz de B_4C e conseqüentemente aumentou a microdureza e a resistência a abrasão.

O trabalho aqui desenvolvido visa contribuir com a literatura no entendimento dos efeitos de um aditivo tradicional (Carbono) e de dois carbetos metálicos em quantidades menores às encontradas na literatura, avaliando também o efeito da moagem de alta energia na sinterização do carbeto de boro. Os subprodutos dos meios de moagem foram considerados como “aditivos” e não foram retirados das misturas.

Outro fator importante a se considerar foi a baixa temperatura de sinterização (1800 °C) aliada à elevada densidade (99%), bem abaixo dos valores usuais encontrados na literatura [16 a 23], cuja a média de temperatura e densidade são da ordem de 2100 ºC e 96%, respectivamente. Desta forma, foram analisados os efeitos sinérgicos da moagem, da aditivação (composição química) e do método de sinterização sobre a densidade, a microestrutura e a dureza das pastilhas.

O método tradicional de análise da densidade em cerâmicos sinterizados faz uso do calculo da densidade pelo método de Arquimedes dividida pela densidade teórica tabelada do material, o que pode induzir a erro experimental, pois quando ocorrem reações químicas durante a sinterização formam-se compostos com diferentes densidades. Por causa disto, neste trabalho, determinou-se com acurácia a densidade por 3 metodologias diferentes de forma a se obter as principais variações na microestrutura do sinterizado.

A metodologia de avaliação das densidades empregadas neste trabalho permitiu definir com precisão a densidade e a densidade relativa do composto moído e do formado durante a sinterização e qual o parâmetro microestrutural, no caso o volume de poros abertos, que favoreceu a densificação do material.

Os valores de densidade mostrados apresentam uma variação considerável. Esta variação não foi observada apenas na densidade aparente da pastilha, mas também da densidade relativa. Isto demonstra a ocorrência de reações químicas durante a sinterização em função tanto da moagem como dos aditivos empregados. Os valores das densidades das pastilhas sinterizadas com o pó moído e aditivada indicam claramente um efeito sinérgico destes dois parâmetros.

Para se identificar tais reações químicas e como estas influíram nos mecanismos de densificação, a discussão será feita de forma a se identificar e analisar as fases possíveis de serem identificadas pelo método de Rietveld com a morfologia resultante.

Conforme se infere da literatura apresentada no capítulo 2, o emprego de uma pequena quantidade de aditivo ou a ativação mecanoquímica do pó de carbeto de boro promove a formação de diferentes fases que influenciam as propriedades mecânicas do material. Portanto é necessário a correta caracterização e distribuição das fases presentes oriundas das reações químicas advindas das impurezas e aditivos do B_4C para compreender a sua influência nas propriedades mecânicas e desenvolver novas gerações de compósitos de B_4C com propriedades mecânicas otimizadas. A caracterização de fases através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura é difícil visto que tanto o tamanho como a fração volumétrica é extremamente pequena.

Uma pequena observação é necessária, a combinação do equipamento de difração usado em conjunto com o método de Rietveld resultou numa precisão média de 1,0% na identificação das fases presentes [85]. Este valor de precisão resultou que as fases presentes com teores acima de 1,0 % p/p foram consideradas relevantes, enquanto as fases identificadas com teores abaixo de 1,0 % p/p não foram analisadas pois o erro experimental pode ser da ordem de 100% [85].

4.4.1 – Sinterização das Composições do B_4C Sem Moagem

Nesta seção serão analisados os efeitos na composição química do processo de sinterização com e sem aditivos. A composição química foi determinada pelo método de Rietveld a partir dos difratogramas de raios-X. Serão analisados os efeitos relativos à densidade e microestrutura das pastilhas sinterizadas.

Inicialmente serão apresentados dados do pó sem moagem e dos mesmos após sinterização. Cabe salientar que as amostras foram extraídas após a homogeneização das misturas, ou seja, do pó pronto para a sinterização. A Tabela 4.6 apresenta os dados extraídos dos difratogramas apresentados na seção 3.10. Da análise dos respectivos dados constatou-se que:

1. Ocorreu a presença de $B_{13}C_2$ ao invés de B_4C, contrariando as informações originais da matéria prima;
2. O carbono adicionado está na forma de grafite;
3. Apesar de todas as amostras partirem do pó original, sendo apenas acrescidos os respectivos aditivos e sofrerem o mesmo processamento, os teores de $B_{13}C_2$ e de carbono oscilaram em todas as composições;
4. À medida que aumentou o teor de carbono diminuiu o teor de $B_{13}C_2$;
5. Os teores de aditivos de carbeto metálico ficaram abaixo da quantidade adicionada (2 e 4 % p/p) ao pó original.

Tabela 4.6 – Composição das fases cristalinas das misturas do pó original sem moagem.

AMOSTRA	0 %	2% C	4% C	2% VC	4% VC	2% Cr_3C_2	4% Cr_3C_2
$B_{13}C_2$	98,42	93,28	90,78	97,38	96,37	96,63	93,46
Grafite 2H	1,52	6,72	9,22	1,14	1,14	2,31	4,15
VC				1,06	2,39		
Cr_3C_2						1,49	2,48

A Figura 4.9 abaixo explicita estas tendências observadas e resumidas acima de maneira qualitativa. A análise dessa figura revela que quando se aumenta o teor de carbono diminui-se o teor de $B_{13}C_2$, sendo que a diferença entre o teor de carbono oriundo do $B_{13}C_2$ da amostra com aditivo e da amostra original corresponde ao aumento do teor de carbono livre.

A adição de VC fez com que se diminuísse a quantidade de $B_{13}C_2$ e de C da pastilha sinterizada, além da própria quantidade de VC. A adição de Cr_3C_2 reduziu a quantidade do $B_{13}C_2$, porém não permitiu a transformação total do C em grafite. Uma possível explicação para este falta de correlação entre a redução de $B_{13}C_2$ e o aumento de grafite nos pós com VC e Cr_3C_2 seria a dissociação dos elementos puros que ficariam dissolvidos no pó.

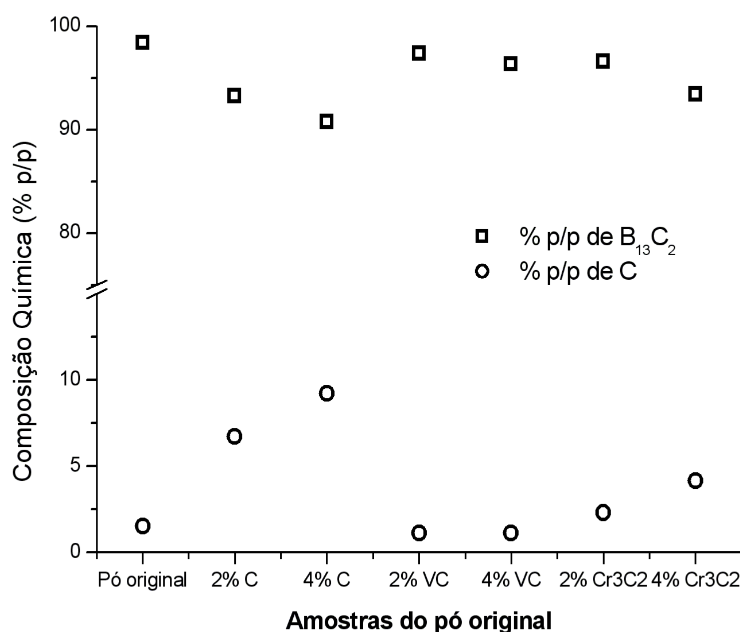


Figura 4.9 – Influência dos teores de carbeto de boro e de carbono nas amostras do pó original puro e com aditivos.

As composições químicas das pastilhas sinterizadas a partir do pó original sem e com 2 e 4% p/p de aditivos bem como as respectivas densidades relativas estão mostradas na Tabela 4.7. Observam-se fatos análogos aos da análise dos pós, além dos seguintes:

1. Formaram-se diversas fases que não estavam presentes na mistura de pós;
2. Os carbeto de cromo e de vanádio praticamente foram eliminados, sendo substituídos pelos boretos correspondentes;
3. As densidades das amostras com carbono variaram em função do teor de carbono e de $B_{13}C_2$;
4. As densidades das amostras com VC praticaram não se alteraram com o aumento da quantidade de aditivo;

5. A densidade das amostras com Cr_3C_2 diminuiu com o aumento da quantidade de aditivo.

Tabela 4.7 – Composição das faes cristalinas presentes nas pastilhas sinterizadas com o pó original.

AMOSTRA	0%	2% C	4% C	2% VC	4% VC	2% Cr_3C_2	4% Cr_3C_2
Densidade Relativa (%)	80,40	86,50	78,07	81,57	81,49	81,98	77,38
$B_{13}C_2$	98,1	94,55	98,26	96,58	94,77	96,41	94,87
Grafite 2H	1,9	5,08	1,5		2,18	1,41	1,14
Cr_3C_2							
VC				0,16			
ZrB_2		0,37	0,25	1,24	0,68	0,43	
CrB_2						1,75	3,59
ZrO_2							0,39
V_8B_7				1,31			
SiO_2				0,71			
VB_2					2,36		

A Figura 4.10 abaixo explicita tais tendências observadas e resumidas acima de maneira qualitativa. A análise das figuras revela que com a adição de 2% C o teor de $B_{13}C_2$ diminui quase 4% mas a densidade alcançada foi a mais alta dentre as medidas nas amostras com o pó original. Já na adição de 4% de C o teor de $B_{13}C_2$ aumenta, mas a densidade diminui.

A densidade das amostras não se alterou com o aumento de VC. A adição de Cr_3C_2 reduziu a quantidade do $B_{13}C_2$, porém a densidade abaixou com o aumento de 2 para 4%. Os teores de $B_{13}C_2$ e C não se alteraram na transformação do pó para pastilha, exceção apenas para as amostras com 4 %C e 4 %Cr_3C_2.

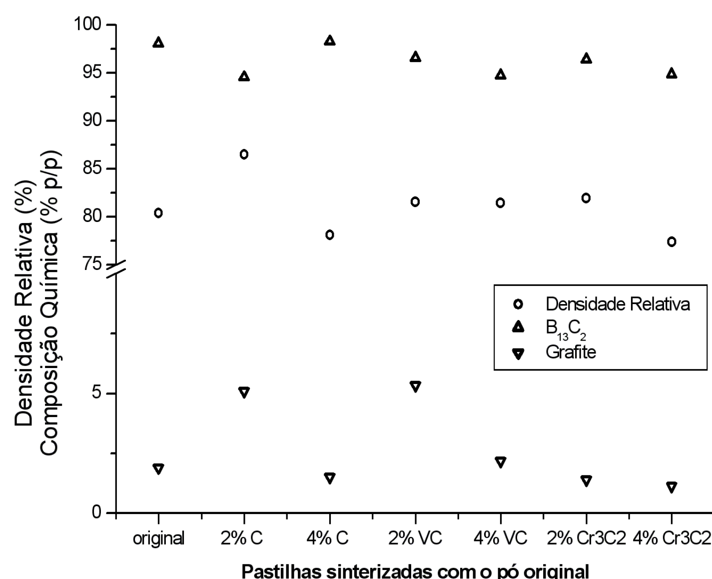


Figura 4.10 – Influência dos teores de carbeto de boro e de carbono nas amostras do pó original puro e com aditivos.

A Figura 4.11 abaixo retrata os teores de $B_{13}C_2$ e de grafite das amostras sinterizadas, onde é possível se observar a pequena variação de composição entre os pós e as pastilhas, exceto para a com 4% de C e Cr_3C_2.

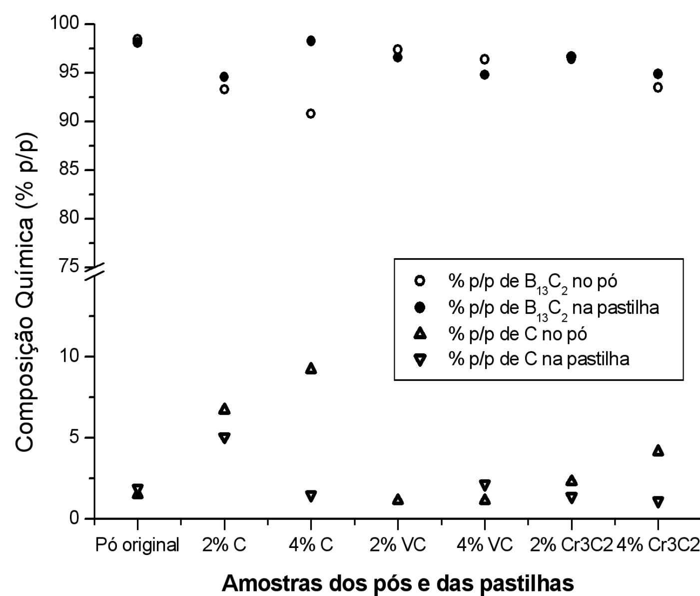


Figura 4.11 – Teores de carbeto de boro e de carbono nos pós e nas pastilhas.

A partir daqui serão analisados e discutidos apenas os resultados obtidos da caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas com o pó original e aditivadas com 4% p/p de C, VC e Cr_3C_2. A caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas sem e com 2% aditivo não serão apresentadas aqui haja vista que as

mesmas apresentaram poucas variações em relação as com 4% de aditivo. Outrossim, a caracterização microestrutural (Difratogramas de Raios-x, refinamento pelo método de Rietveld e MEV/EDS) de todas as amostras compõe o Anexo 1 deste trabalho.

Na Figura 4.12 vê-se a superfície fraturada da pastilha sinterizada com o pó original de carbeto de boro aditivada com 4% de carbono, onde se constata uma microestrutura relativamente fina e a presença de inclusões finamente dispersa na matriz. A análise por EDS vista na Figura 4.13 indicou a presença de zircônio e de silício residual. O EDS visto na Figura 4.14, selecionado na Figura 4.12, constatou a presença principalmente de boro, zircônio, silício e oxigênio. A inclusão marcada em (1) é provavelmente de diboreto de zircônio (ZrB_2), cuja formação é observada na literatura [29, 31].

A difração de raios-x e o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld vistos na Figura 4.15 (pó) e 4.16 (pastilha) indicam a presença principalmente das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e diboreto de zircônio (ZrB_2). De fato, os dois espectros são semelhantes em relação às fases presentes; contudo, nota-se que a sinterização consumiu o carbono disponível (grafite 2H) e transformou-o em $B_{13}C_2$. O mecanismo pelo qual esta transformação ocorre será abordado adiante, uma vez que outras condições aqui testadas foram idênticas, mas cabe citar que este tipo de variação de fases está dentro da faixa estequiométrica do B_4C [11].

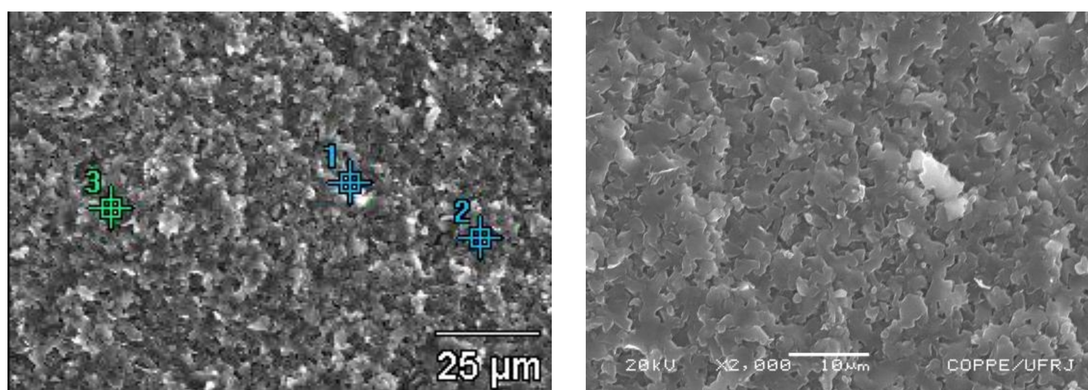


Figura 4.12 – Superfície de fratura da pastilha original com 4% C (200x e 2k x).

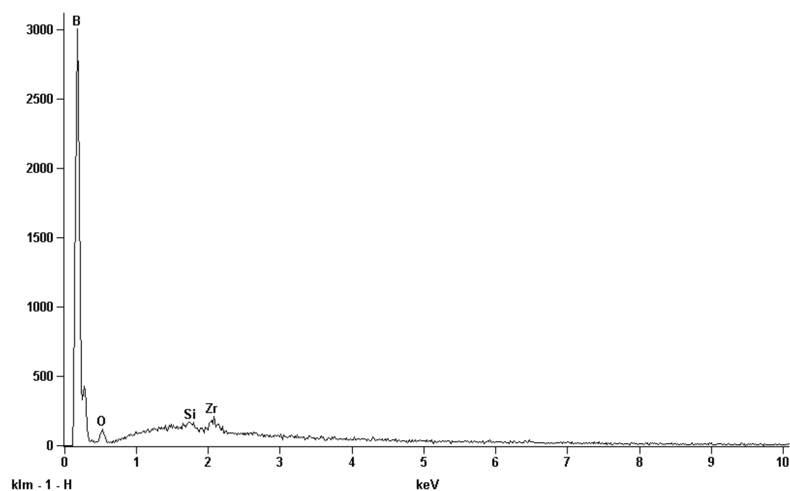


Figura 4.13 – EDS geral da pastilha original com 4% C .

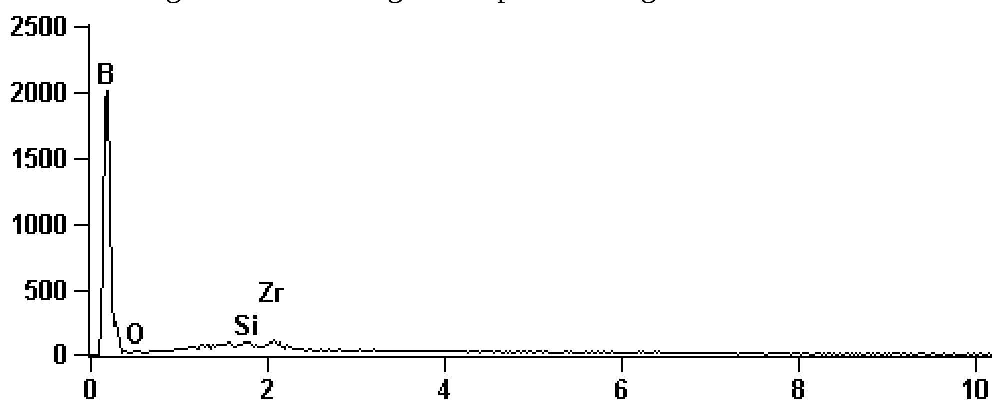


Figura 4.14 – EDS da inclusão de ZrB_2.

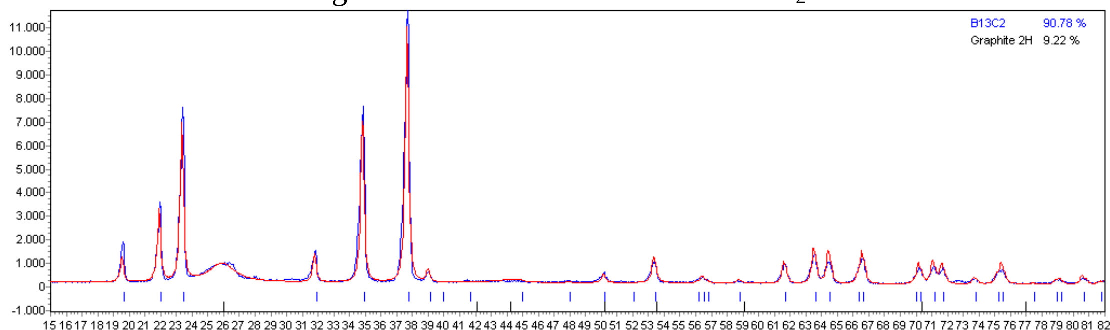


Figura 4.15 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% C.

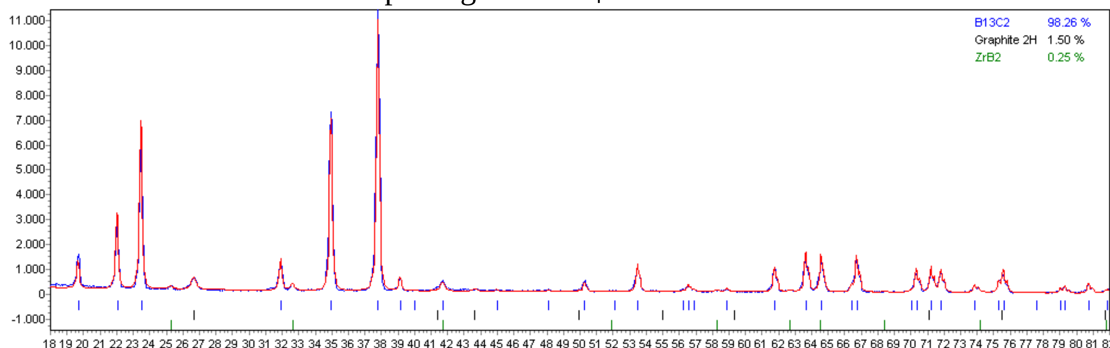


Figura 4.16 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C com 4% C .

Em seguida serão analisadas as microestruturas das pastilhas com 4% em peso de VC e Cr_3C. A Figura 4.17 mostra a superfície de fratura da pastilha com 4% de carbeto de cromo como aditivo. O EDS geral visto na Figura 4.18 mostra a presença de contaminantes como zircônio, ferro e alumínio além das matérias primas boro, cromo e carbono. Há uma inclusão branca (Figura 4.18) na superfície de fratura onde se realizou o EDS pontual em (1) e (2), Figuras 4.19 e 4.20, constatando principalmente a presença de cromo.

O difratograma do pó visto na Figura 4.21 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e tongbaita (Cr_3C_2). Já o da pastilha visto na Figura 4.22 registra a presença do carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, diboreto de cromo (CrB_2) e badeleita (ZrO_2). A transformação do Cr_3C_2 em CrB_2 é explicada na literatura [18] e a reação pode ser descrita pela equação 4.1. Além disto, a adição de Cr_3C_2 estabilizou a quantidade de $B_{13}C_2$.

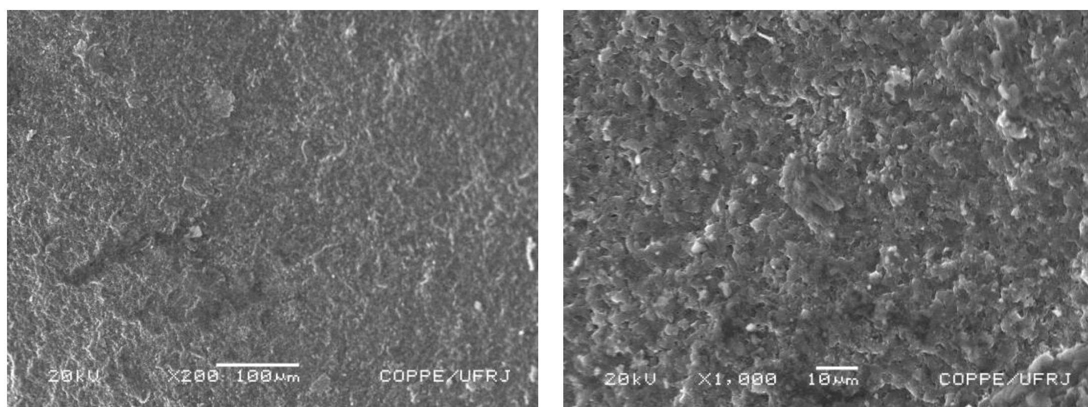


Figura 4.17 – Amostras da pastilha original com 4% Cr_3C_2 (200x e 1k x)

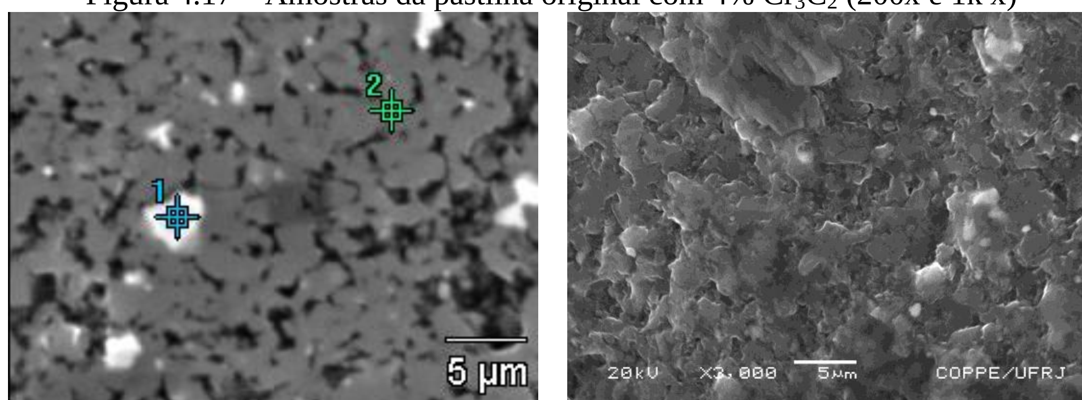


Figura 4.18 – Região onde se realizou o EDS geral e pontual da amostra (3k x)

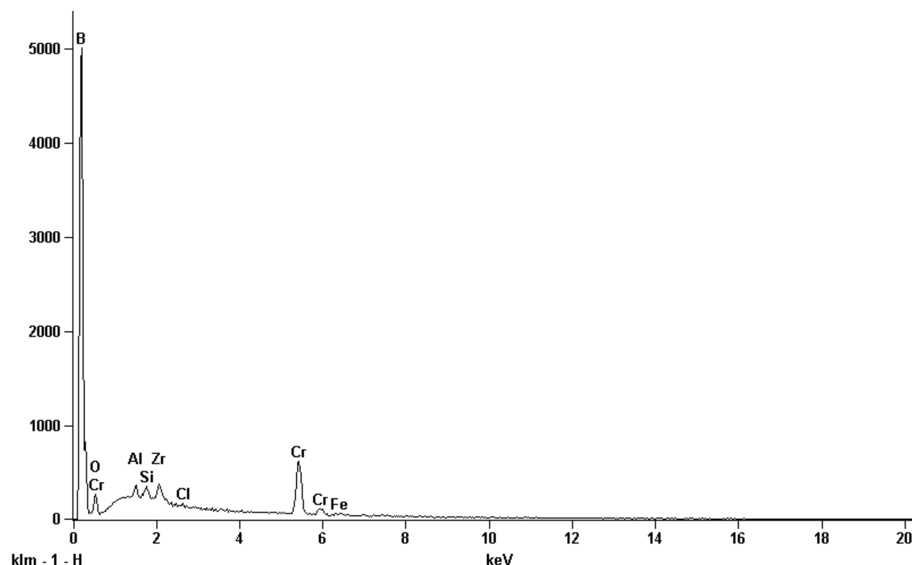


Figura 4.19 - EDS geral da amostra de B_4C original com 4% Cr_3C_2 de aditivo.

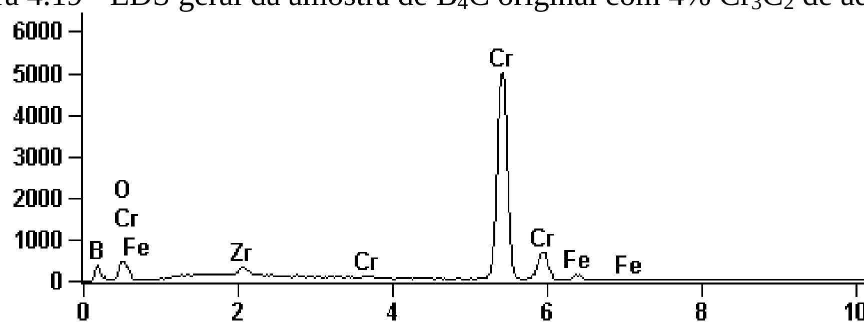


Figura 4.20 - EDS do ponto 1.

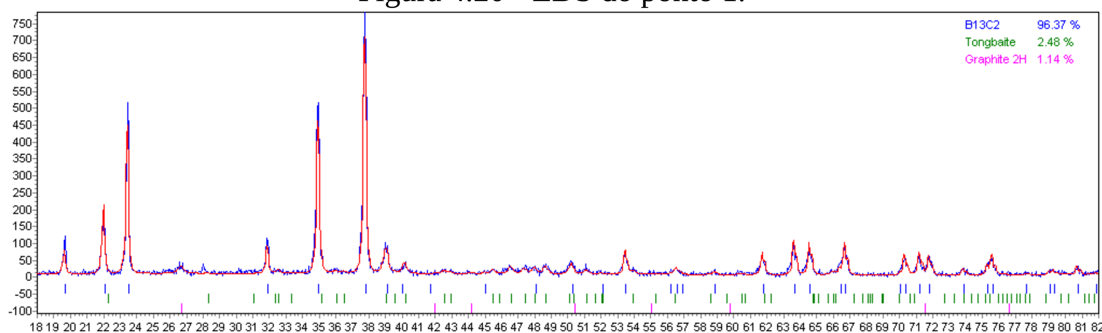


Figura 4.21 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% Cr_3C_2.

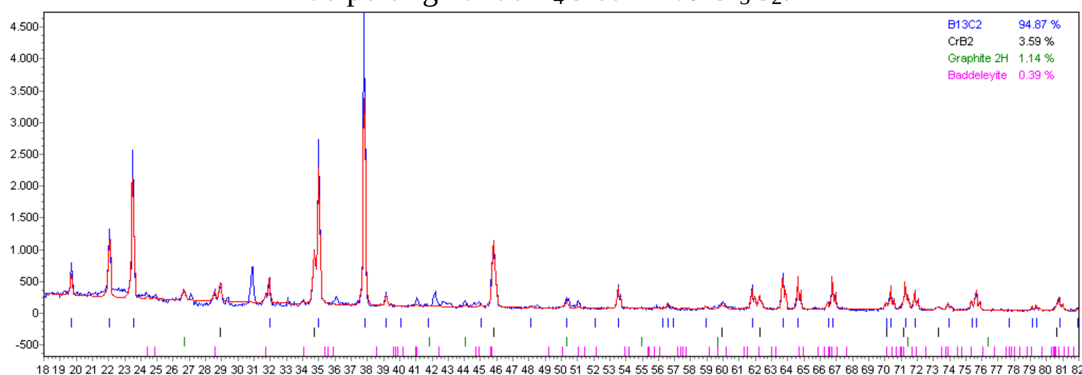


Figura 4.22 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C com 4% Cr_3C_2.

A superfície de fratura da pastilha com 4% de carbeto de vanádio é vista na Figura 4.23. O EDS geral visto na Figura 4.24 mostra a presença de contaminantes como zircônio e silício, além das matérias primas boro, carbono e vanádio. Há a presença de inclusões brancas na superfície de fratura onde se realizou o EDS pontual, visto na Figura 4.25, constatando principalmente a presença de vanádio.

O difratograma do pó visto na Figura 4.26 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H e carbeto de vanádio (VC). Já o da pastilha visto na Figura 4.27 registra a presença do carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, diboreto de zircônio (ZrB_2) e diboreto de vanádio (VB_2). A transformação do VC em VB_2 é explicada na literatura [18] e a reação pode ser descrita pela equação 4.1.

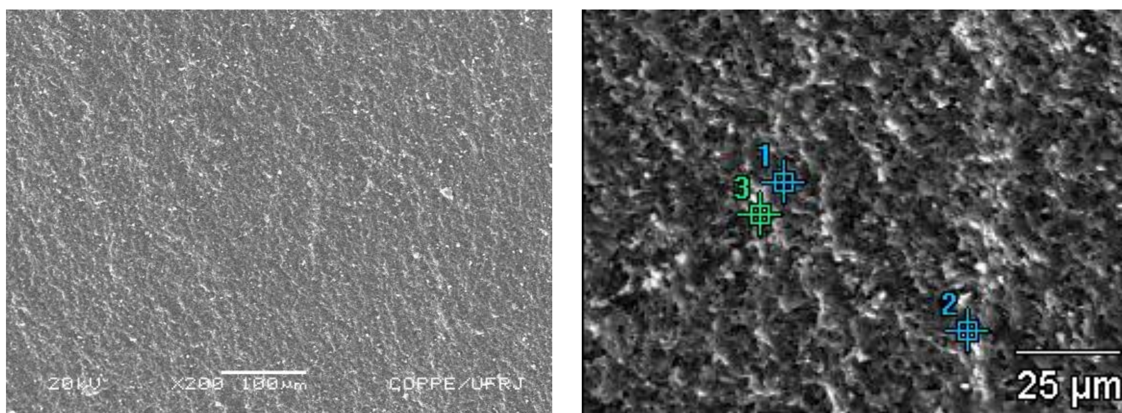


Figura 4.23 – Amostras da pastilha original com 4% VC (200x e 2k). Região do EDS pontual na pastilha original com 4% VC.

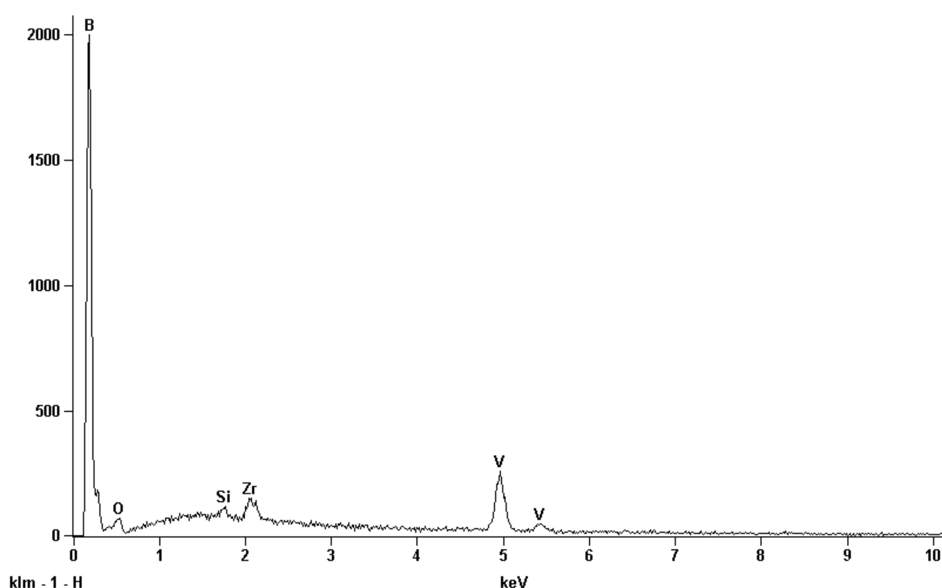


Figura 4.24 – EDS da pastilha original com 4% VC.

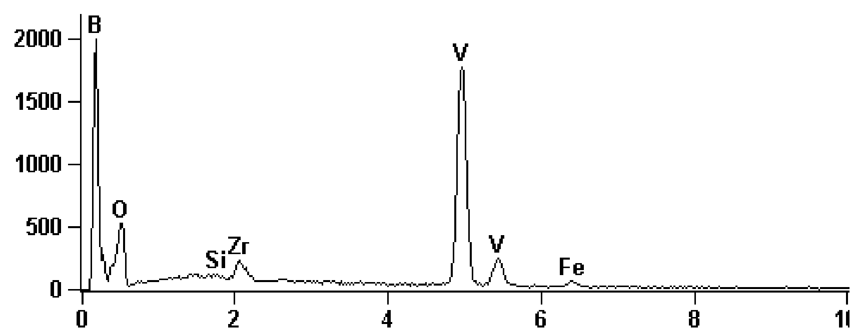


Figura 4.25 – EDS do ponto 2.

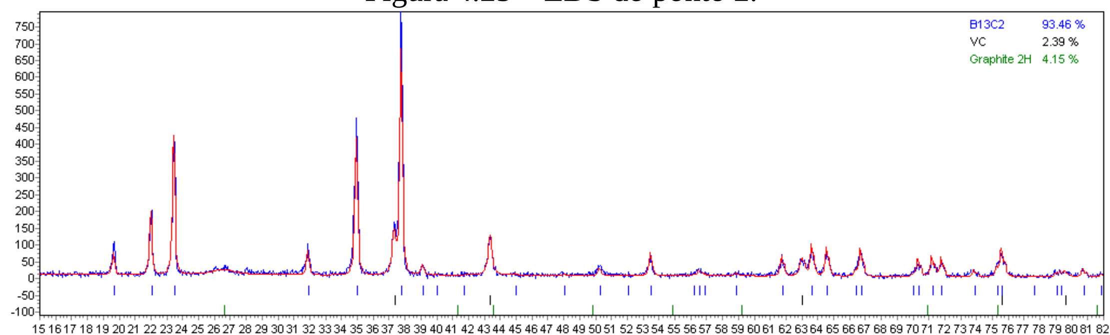


Figura 4.26 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% VC.

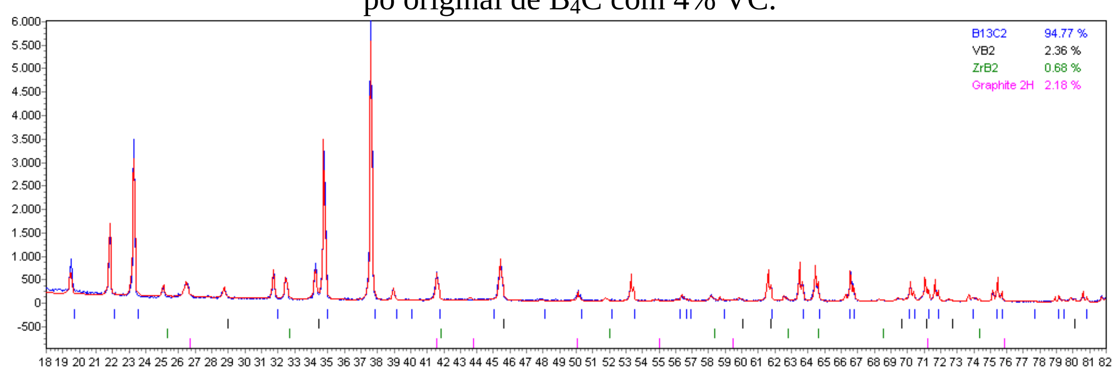


Figura 4.27 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C com 4% VC.

4.4.2 – Sinterização das Composições do B_4C Com Moagem

Nesta seção serão analisados as composições químicas dos pós moídos e das pastilhas sinterizadas e como a densidade relativa das pastilhas foi influenciada por essa composição. Aqui também as amostras foram extraídas após a homogeneização das misturas, ou seja, do pó pronto para a sinterização. A Tabela 4.8 apresenta os dados extraídos dos difratogramas apresentados na seção 3.10.

Tabela 4.8 – Composição das fases cristalinas presentes nas misturas do pó moído 2 horas.

AMOSTRA	0 %	2% C	4% C	2% VC	4% VC	2% Cr_3C_2	4% Cr_3C_2
$B_{13}C_2$	97,66	83,27	94,67	85,27	84,96	86,33	83,4
Grafite 2H	1,85	8,92	5,33	5,59	4,92	4,82	6,09
VC				1,6	2,45		
Cr_3C_2						1,22	3,05
ZrO_2 T	0,49	7,82	-	7,54	7,68	7,63	7,47

A Figura 4.28 abaixo explicita estas tendências observadas acima de maneira qualitativa. Observa-se na figura a grande oscilação dos teores de carbono e de $B_{13}C_2$ nas amostras com 2 e 4% de carbono como aditivo. Este também se encontra na forma de grafite. A adição de 2% C, VC e Cr_3C_2 no pó moído fez com que a quantidade de $B_{13}C_2$ do pó sem moagem (acima de 95%) diminuísse para 85%, aproximadamente. Por outro lado, o teor de 4% C quase não alterou a quantidade de $B_{13}C_2$ relativa ao pó original.

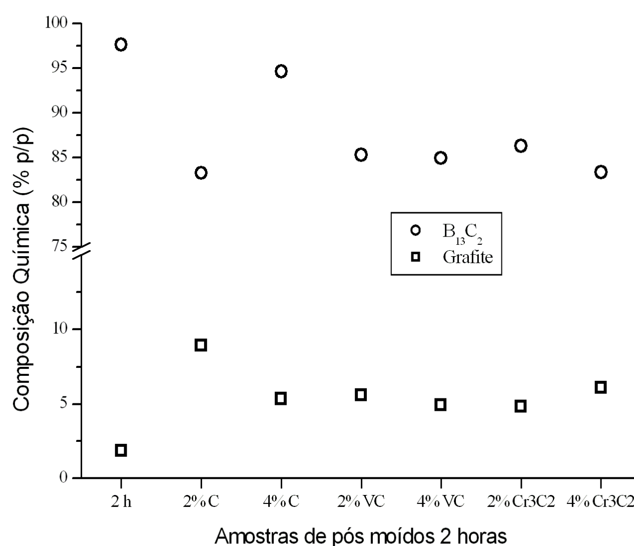


Figura 4.28 – Teores de carbeto de boro e de grafite nas amostras do pó moído 2 horas e com aditivos.

Da análise dos respectivos dados constata-se que:

1. Ocorreu a presença de $B_{13}C_2$ ao invés de B_4C também no pó moído;

2. O carbono adicionado está na forma de grafite;

3. Os teores de $B_{13}C_2$ e de carbono oscilaram em todas as composições;

4. O teor de $B_{13}C_2$ oscilou com mais intensidade quando o aditivo empregado era o carbono;

5. Registrou-se a presença de ZrO_2 tetragonal;

6. Os teores de aditivos de carbeto metálico ficaram abaixo da quantidade adicionada (2 e 4 % p/p) ao pó original.

As composições químicas das pastilhas sinterizadas a partir do pó original sem e com 2 e 4% p/p de aditivos bem como as respectivas densidades relativas estão mostradas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Composição das fases e densidade relativa das pastilhas sinterizadas com o pó moído 2 horas.

Fases	**0%**	**2% C**	**4% C**	**2% VC**	**4% VC**	**2% Cr_3C_2**	**4% Cr_3C_2**
Densidade Relativa (%)	78,49	92,67	98,16	98,91	96,4	99,16	99,05
$B_{13}C_2$	98,5	84,49	81,68	86,23	81,94	76,66	84,43
Grafite 2H	1,24	6,7	8,89	5,32	7,83	7,02	3,65
Cr_3C_2							
VC				1,31	0,59		
ZrO_2 Tetra				0,58		0,23	
ZrB_2	0,27	2,1	2,02	1,9	1,38	0,72	1,63
CrB_2						1,5	2,5
ZrO_2		1,52	1,98	0,91	1,27	0,99	
V_8B_7							
SiO_2						1,52	
VB_2				1,29	1,97		
Fe2B		1,8	1,31	1,12	1,62	0,91	2,27
LaB_6		1,24	1,97	1,18	1,29	1,17	1,06
Al_8Cr_5 I4		2,16	2,16		1,85	1,5	0,21
Al_8Cr_5						2,56	4
SiC						1,66	
Al_2O_3						3,57	
WB				0,17	0,26		0,16

W_2B	0,12

Observam-se fatos análogos aos da análise dos pós, além dos seguintes:

1. Surgiram diversas fases de elementos que estavam presentes na mistura de pós;
2. Os carbeto de cromo e de vanádio praticamente foram eliminados, sendo substituídos pelos boretos correspondentes;
3. As densidades das amostras com carbono variaram em função do teor de carbono e de $B_{13}C_2$;
4. As densidades das amostras foram fortemente influenciadas pela quantidade de aditivos;

A Figura 4.29 abaixo explicita os teores de $B_{13}C_2$ e de carbono observadas e resumidas acima de maneira qualitativa.

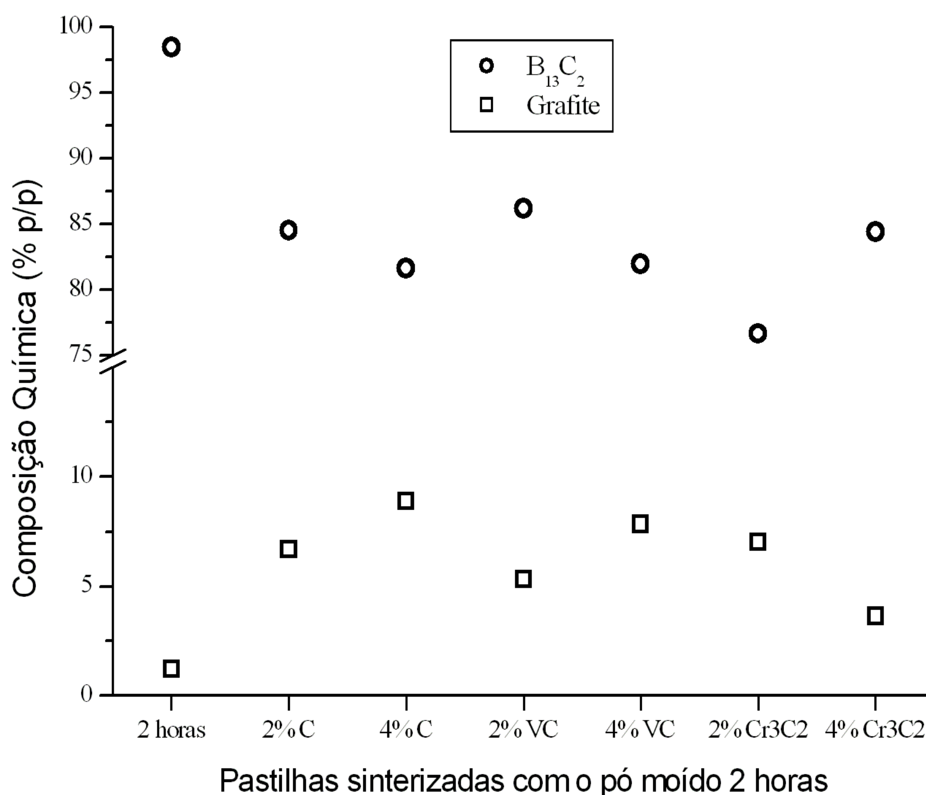


Figura 4.29 – Teores de carbeto de boro e de carbono nas pastilhas sinterizadas com o pó moído 2 horas e aditivado.

A Figura 4.30 mostra de maneira qualitativa os teores de $B_{13}C_2$ e de carbono nos pós moídos, com aditivos, e nas pastilhas. Observa-se que os teores de ambos

variaram muito do pó para a pastilha exceto para o pó moído 2 horas puro sem aditivo algum.

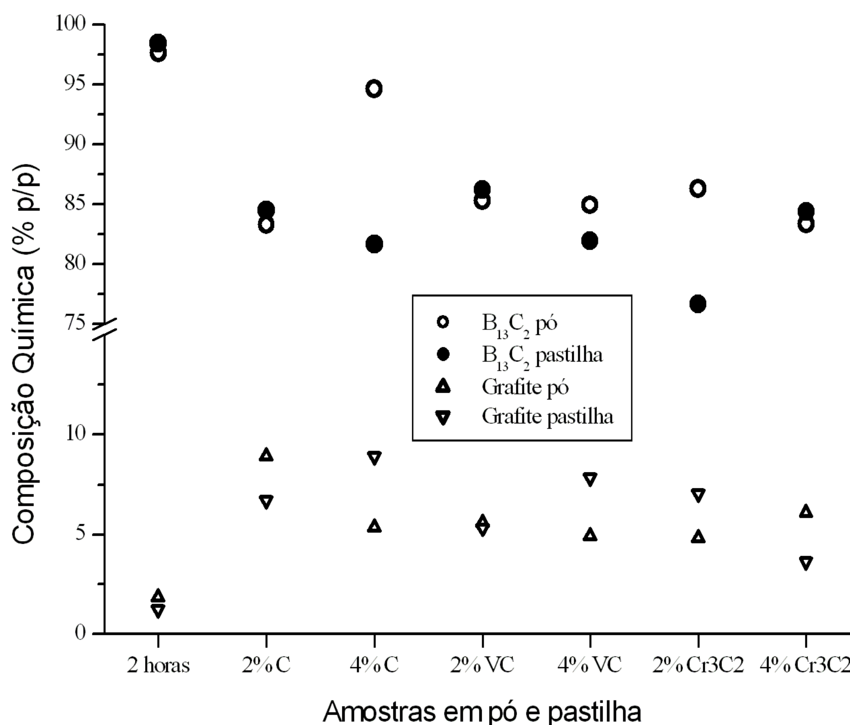


Figura 4.30 – Teores de carbeto de boro e de carbono nos pós e nas pastilhas.

A Figura 4.31 abaixo mostra como os teores de $B_{13}C_2$ e de carbono, na forma de grafite, influenciaram a densidade relativa das pastilhas sinterizadas.

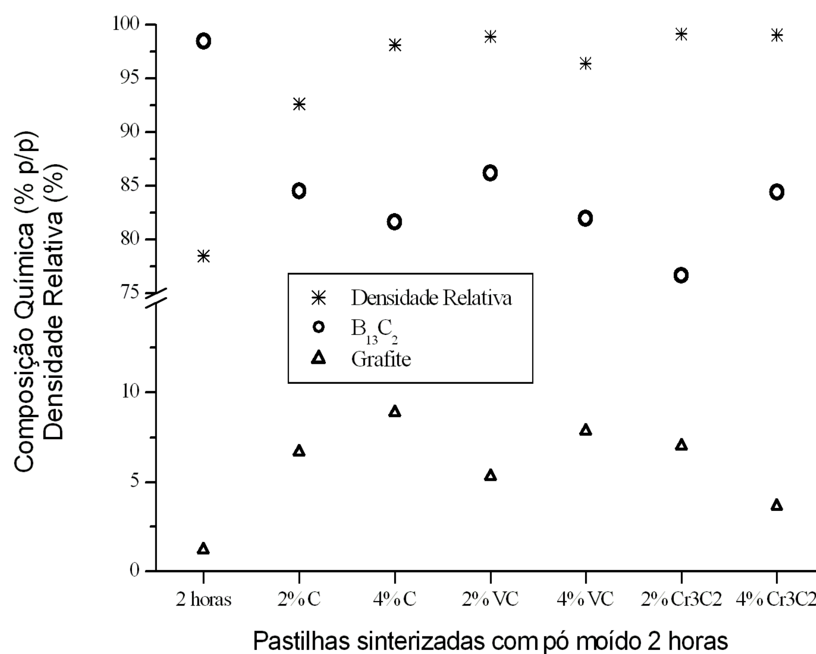


Figura 4.31 – Influencia dos teores de carbeto de boro e de carbono na densidade relativa das pastilhas sinterizadas com o pó moído 2 horas.

Nesta seção fica explícita a dificuldade em refinar a microestrutura pelo método de Rietveld. Isto porque a microestrutura das amostras sinterizadas com o pó moído apresenta uma granulação muito fina com fases finamente dispersas pela matriz e distintas entre si. Estas apresentam diferentes composições químicas, em função do aditivo e do contaminante presente. Assim a interação das diferentes técnicas de caracterização, o MEV/EDS e o DRX/Rietveld, foram fundamentais para a correta caracterização morfológica.

Observa-se que o único componente distinto do pó original e dos aditivos e que está presente na mistura de pós é a zircônia, oriunda das microesferas de moagem. Entretanto, quando se analisa a composição química das pastilhas constata-se a presença de fases diversas oriundas de diferentes elementos, tais como o alumínio, ferro, silício dentre outros. Isto comprova que a origem da contaminação das misturas não foi apenas da microesfera, mas também de material oriundo dos potes de moagem. Estas fases incorporadas influenciaram fortemente a densidade relativa das pastilhas sinterizadas. Para caracterizar tal influência serão analisadas a microestrutura das pastilhas sinterizadas e aditivadas com 4% de C, Cr_3C_2 e VC.

A superfície de fratura da pastilha moída com 4% de carbono é vista na Figura 4.32, onde um aspecto importante de ressaltar é a presença de fases dispersas na matriz.

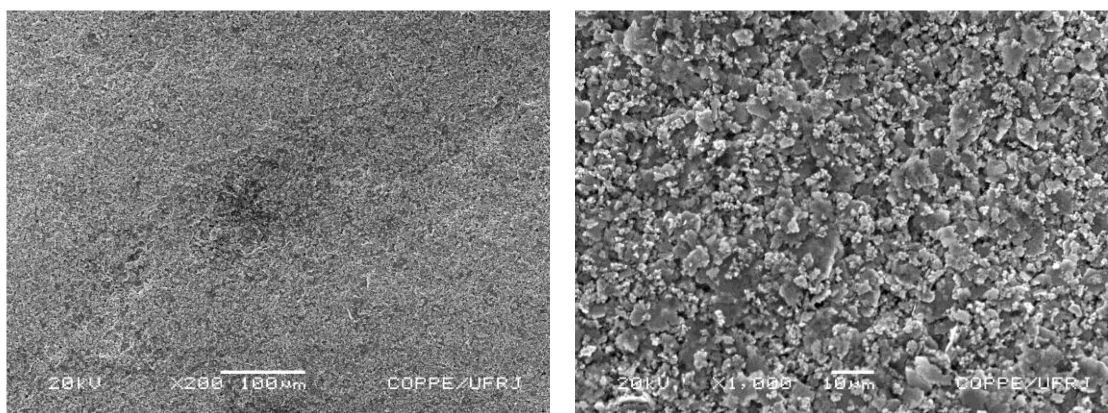


Figura 4.32 – Superfície da pastilha moída 2 horas com 4% C (200 x e 1k x).

O EDS geral visto na Figura 4.33 mostra a presença de contaminantes como zircônio, silício, ferro, alumínio e cromo e o difratograma do pó visto na Figura 4.34 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), em menor quantidade em relação ao pó original, e as fases grafite 2H e zircônia tetragonal tiveram o teor aumentado. Já o da pastilha moída visto na Figura 4.35 registra a presença de distintas fases tais como o

diboreto de zircônio (ZrB_2), diboreto de ferro e um intermetálico Al_8Cr_5 além do carbeto de boro ($B_{13}C_2$) e grafite 2H.

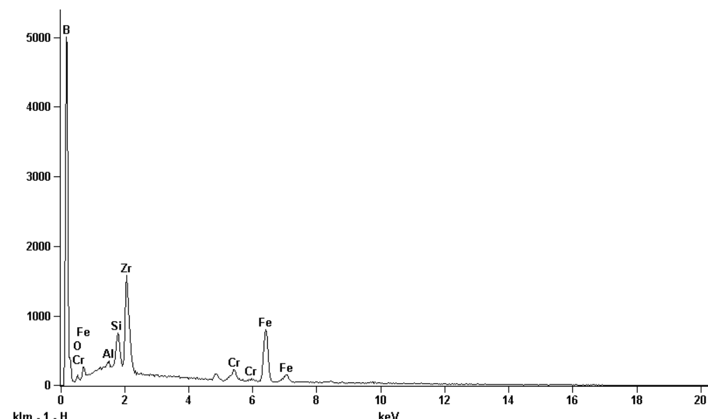


Figura 4.33 – EDS geral da pastilha moída 2 horas com 4% C.

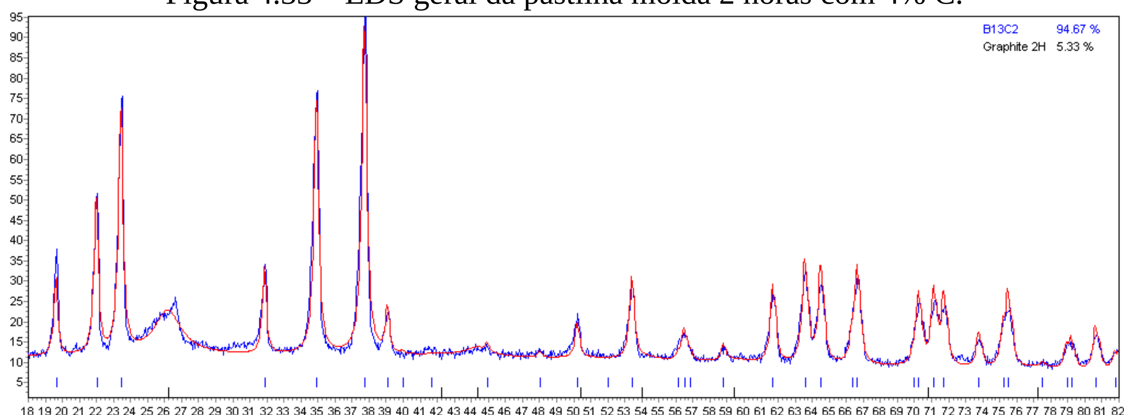


Figura 4.34 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% C.

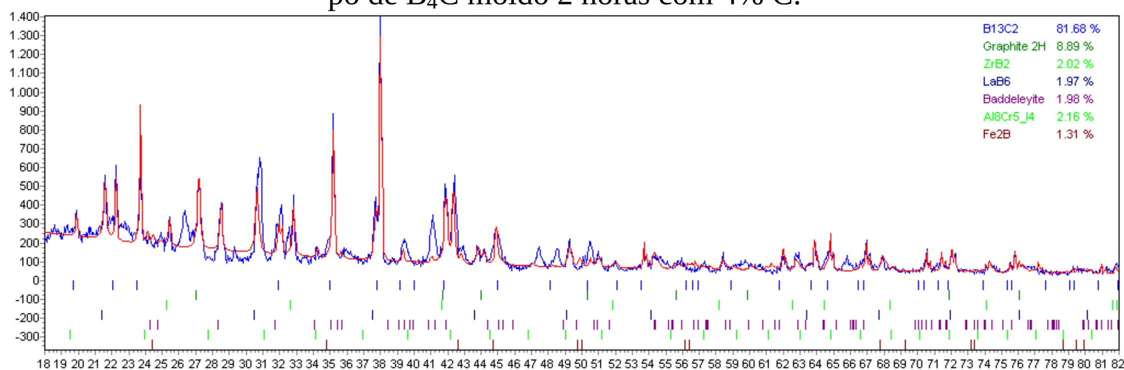


Figura 4.35 – Idem para pastilha de B_4C moído 2 horas com 4% C.

A superfície de fratura da pastilha moída com 4% de carbeto de cromo é vista na Figura 4.36, onde se ressalta a dispersão de fases secundárias brancas por toda a microestrutura, sendo que em algumas regiões se formam aglomerados das mesmas.

O difratograma do pó visto na Figura 4.37 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, zircônia tetragonal e carbeto de cromo. Já o da pastilha visto na Figura 4.38 registra a presença de 10 fases distintas tais como o diboreto de

zircônio (ZrB_2), carbeto de silício (moissanita), carbeto de cromo (CrB_2), além do carbeto de boro ($B_{13}C_2$) e grafite 2H.

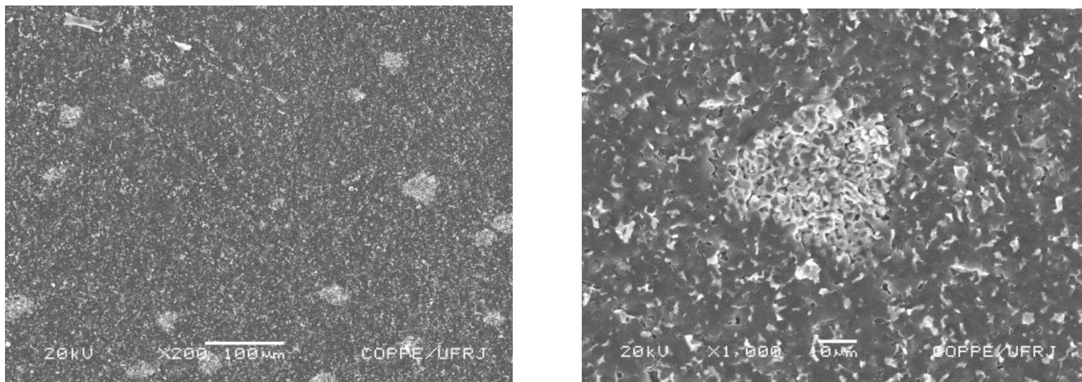


Figura 4.36 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 4% Cr_3C_2 (200x e 1kx).

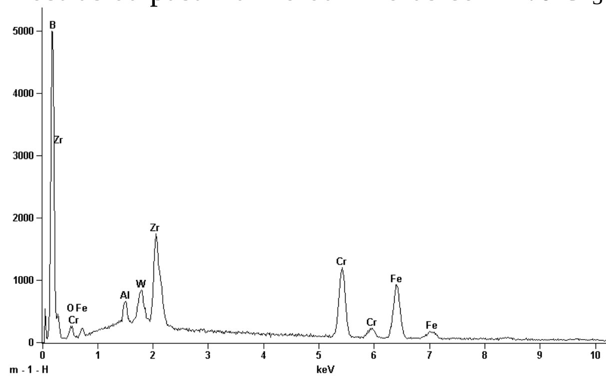


Figura 4.37 - EDS da amostra sinterizada de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2.

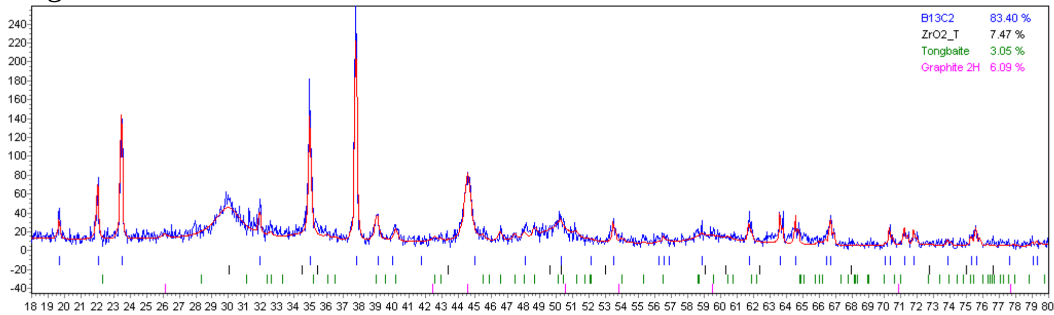


Figura 4.38 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2.

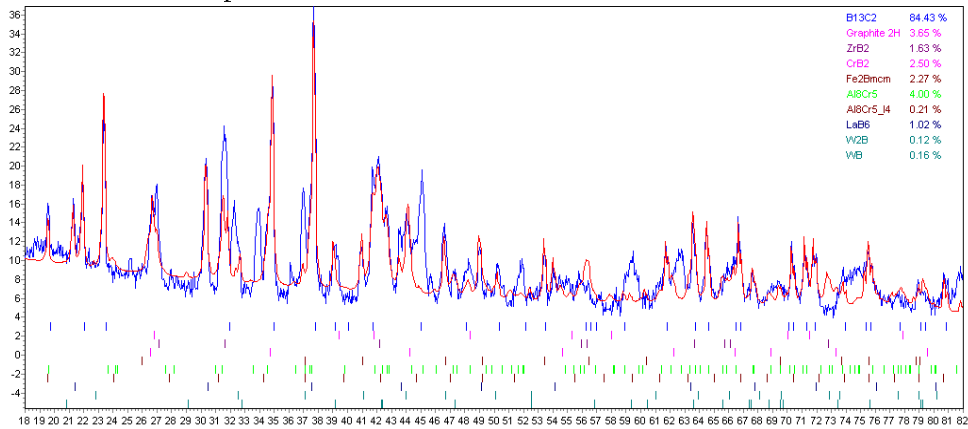


Figura 4.39 – Idem para pastilha de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2.

A superfície de fratura da pastilha moída com 4% de carbeto de vanádio é vista na Figura 4.40, onde se ressalta a dispersão de fases secundárias brancas por toda a microestrutura. A região de análise pontual por EDS e detalhes da superfície de fratura com 3000 vezes de aumento estão na Figura 4.41. O EDS pontual, nas regiões da Figura 4.42 e 4.43, mostra a presença de contaminantes como zircônio, silício, tungstênio e ferro, além do vanádio como aditivo.

O difratograma do pó visto na Figura 4.44 indica a presença das fases carbeto de boro ($B_{13}C_2$), grafite 2H, zircônia tetragonal e carbeto de vanádio. Já o da pastilha visto na Figura 4.45 registra também a presença de 10 fases distintas tais como o diboreto de zircônio (ZrB_2), carbeto de vanádio, além do carbeto de boro ($B_{13}C_2$) e grafite 2H, dentre outras.

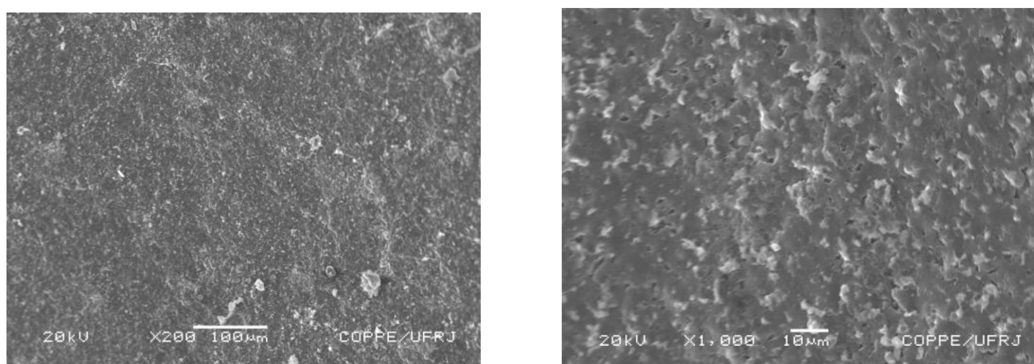


Figura 4.40 – Superfície de fratura da pastilha moída 2 horas com 4% VC (200x e 1kx).

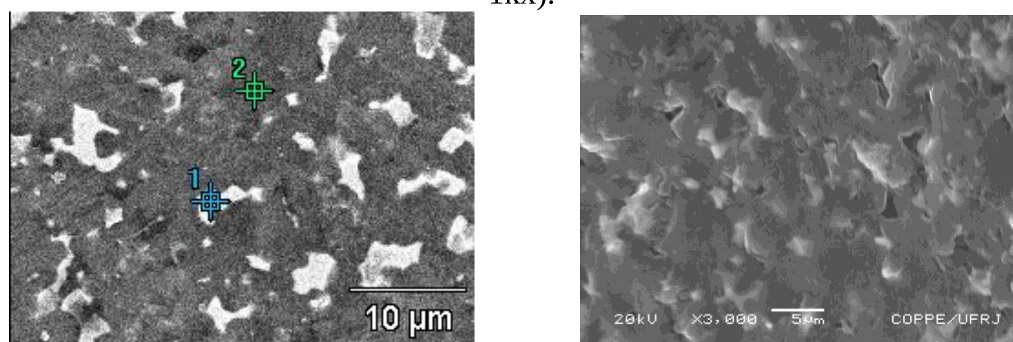


Figura 4.41 – Análise pontual por EDS e detalhes da superfície de fratura (3k x).

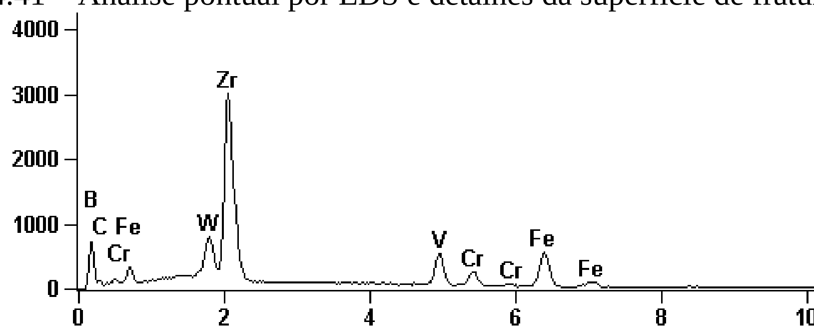


Figura 4.42 - EDS do ponto 1.

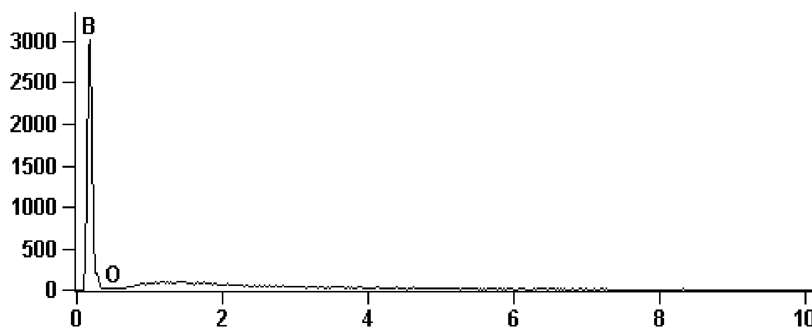


Figura 4.43 – EDS do ponto 2.

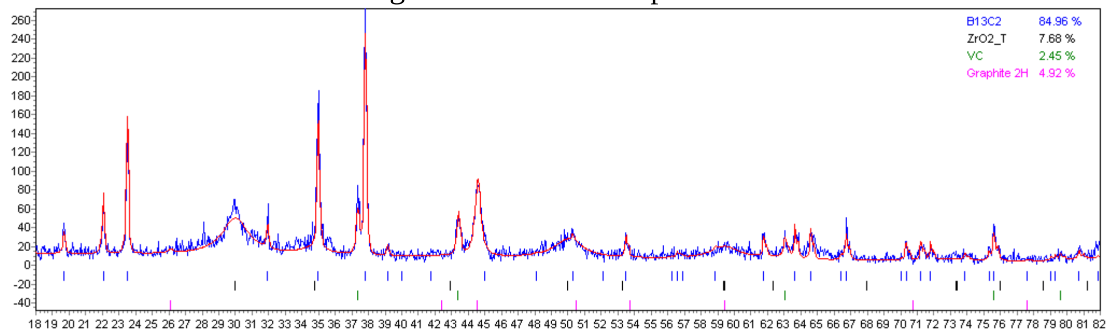


Figura 4.44 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% VC.

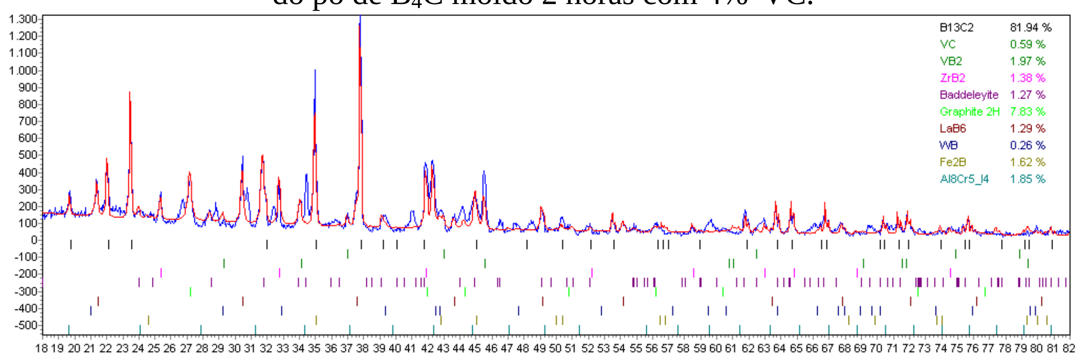


Figura 4.45 – Idem para pastilha de B_4C moída 2 horas com 4% VC.

4.4.3 – Comparação entre a Sinterização das Composições do B_4C Com e Sem Moagem

Após esta discussão baseada na caracterização microestrutural, pode-se concluir que houve um efeito sinérgico da moagem da alta energia com os aditivos empregados. As mais altas densidades medidas foram obtidas do emprego de pós moídos e aditivados, conforme pode ser visto na Figura 4.42. Esta mostra os valores da densidade relativa e dos teores de $B_{13}C_2$ e grafite (C) das pastilhas oriundas do pó original e do pó moído 2 horas, com e sem aditivos.

Agora serão discutidas à luz da literatura quais as origens desta sinergia e as principais conseqüências do processo de moagem de alta energia e de aditivação na composição química, microestrutura e densidade das pastilhas sinterizadas.

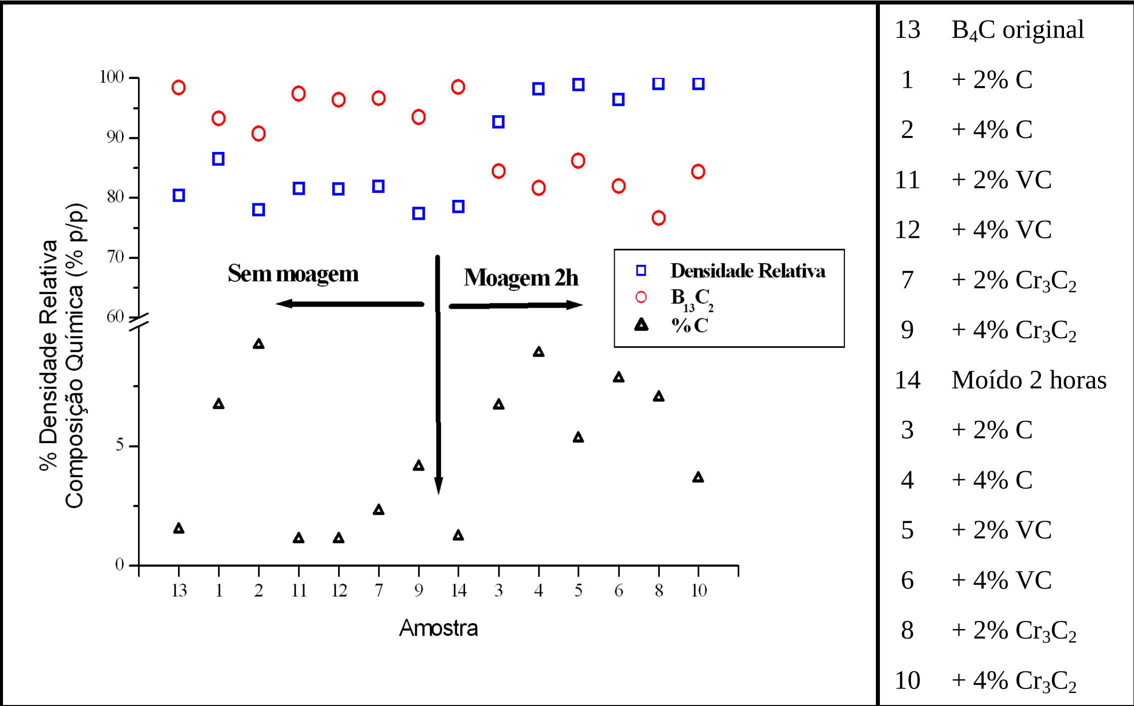


Figura 4.46 – Densidade relativa, teor de $B_{13}C_2$ e C das pastilhas sinterizadas.

A Tabela 4.10 mostra uma série de figuras das pastilhas sinterizadas de maneira a explicitar a morfologia das amostras aditivadas sem e com moagem. Pode-se observar que o processo de moagem e de aditivação alterou significativamente a distribuição de poros bem como a presença de fases dispersas na matriz. A coluna da esquerda mostra a microestrutura das pastilhas oriundas do pó original e as do lado direito mostram as oriundas do pó moído 2 horas.

Tabela 4.10 – Morfologia das pastilhas sinterizadas.

PASTILHAS DO PÓ ORIGINAL	PASTILHAS DO PÓ MOÍDO 2 HORAS
Morfologia da pastilha sem aditivos.	
Morfologia da pastilha com 4% C.	
Morfologia da pastilha com 4% VC.	
Morfologia da pastilha com 4% Cr_3C_2.	

Quando se analisa a morfologia das pastilhas oriundas do pó original e do pó moído 2 horas constatam-se diferenças entre as duas categorias:

1. As pastilhas oriundas do pó moído 2 horas apresentam granulação mais fina e com precipitados na matriz em relação às pastilhas oriundas do pó original;
2. As pastilhas oriundas dos pós originais sem moagem apresentam poros abertos na matriz, uma vez que a densidade relativa foi da ordem de 80%;
3. Houve o aumento do teor de grafite, oriundo principalmente da dissociação do $B_{13}C_2$.
4. Houve a formação de ZrB_2, decorrente da reação da ZrO_2 [29,31] presente no pó moído com o B que se dissociou do $B_{13}C_2$;
5. A transformação durante a sinterização do carbeto de vanádio e de cromo nos respectivos boretos, sendo a provável composição das inclusões brancas vistas na superfície de fratura (Tabela 4.10). A reação de formação dos boretos se explica pela equação 4.1 [18];
6. Observa-se a formação de boretos de elementos que não estavam presentes no pó moído, como é o caso do ferro e do lantânio. Estas fases formadas podem ser oriundas de fases transientes formadas durante a sinterização que facilitaram a densificação do material;
7. A densidade relativa foi fortemente influenciada pela moagem e pelos aditivos.
8. O processo de moagem e a presença de aditivos influenciaram o balanço estequiométrico entre o $B_{13}C_2$ e o carbono na forma de grafite.

A densidade próxima a teórica é extremamente difícil de ser atingida no B_4C. A combinação de grãos pequenos e que se mantêm pequenos durante a sinterização é fundamental para manutenção da força motriz da sinterização, o que resulta em elevada densidade. O mecanismo que limita o crescimento dos grãos é a formação de microconstituintes que se precipitaram no contorno de grão e, como o grão permanece pequeno, favorece o transporte de massa pelo próprio contorno, em baixa temperatura [69]. Contudo, há consenso que o início da densificação do B_4C se dá próximo de 1800

°C quando o B_2O_3 presente na superfície da partícula se volatiliza ou se combina com outros elementos [32, 33, 68, 69 e 81]. Portanto o emprego de aditivos e de moagem favoreceu não apenas a eliminação do B_2O_3 da superfície como também as fases formadas limitaram o crescimento de grão, sendo este último aspecto também reportado por outros autores [16, 18 e 20].

A origem dessas fases e da variação do teor de $B_{13}C_2$ e de C em função do teor de aditivos e do processo de moagem está na singular estrutura cristalina do $B_{13}C_2$, mostrada na Figura 4.47: um arranjo de icosaedros de $B_{11}C$ distorcidos localizados nos vértices de uma rede de Bravais romboédrica (grupo espacial $R\underline{3}m$).

A sua estrutura cristalina é complexa devido às ligações covalentes provenientes da coesão interatômica. Esta é uma estrutura modificada do α-B_{12} (icosaedro) que acomoda uma cadeia de 3 átomos ao longo do eixo (111) do romboedro, ligando icosaedros distintos.

O icosaedro contendo 12 átomos de boro reside nos vértices do romboedro e cada icosaedro está ligado a seis outros diretamente, e ainda a três átomos de cadeias inter-icosaedriais que residem entre os icosaedros. Os seis átomos que formam as faces triangulares superiores e inferiores se situam nos sítios polares e estão diretamente ligados aos átomos do icosaedro vizinho.

Os outros seis vértices do icosaedro formam um hexágono distorcido no plano perpendicular ao eixo [111] e as simetrias equivalentes destes sítios são chamadas de equatoriais. Cada um dos seis átomos equatoriais está ligado a uma cadeia intericosaedral. Tais sítios podem ser vistos na Figura 4.48 [19].

Entretanto a determinação experimental da estrutura atômica exata do B_4C ainda não foi possível. Isto porque a difração de nêutrons não consegue distinguir ^{11}B do ^{12}C por causa da proximidade do espalhamento [79] e a difração por raios-x permitiu identificar a cadeia C-B-C [79], mas a localização do C remanescente no icosaedro CB_{11} permanece indeterminada, pois os fatores de forma do boro e do carbono são muito próximos.

A determinação dessas duas unidades estruturais, o icosaedro e a cadeia intericosaédrica, ocupando posições regulares na rede está bem reportado na literatura [70 a 80].

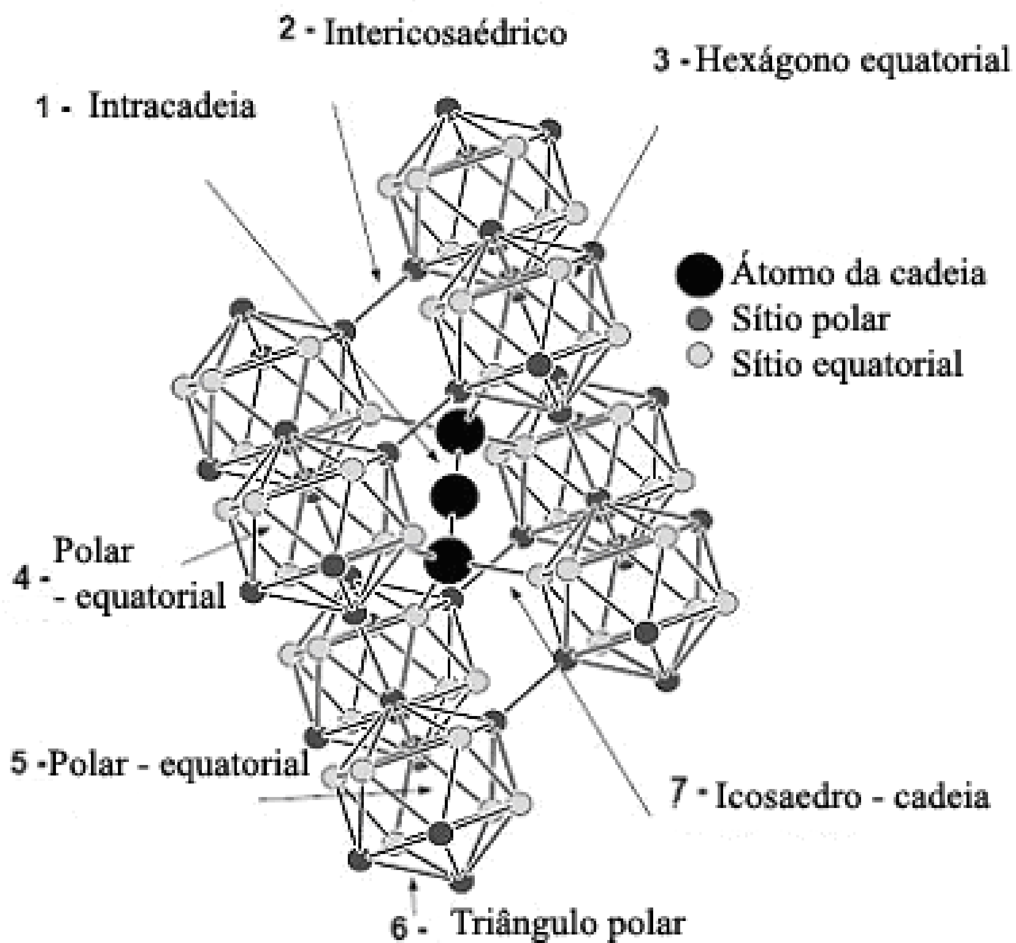


Figura 4.47 – Estrutura atômica do carbeto de boro [79].

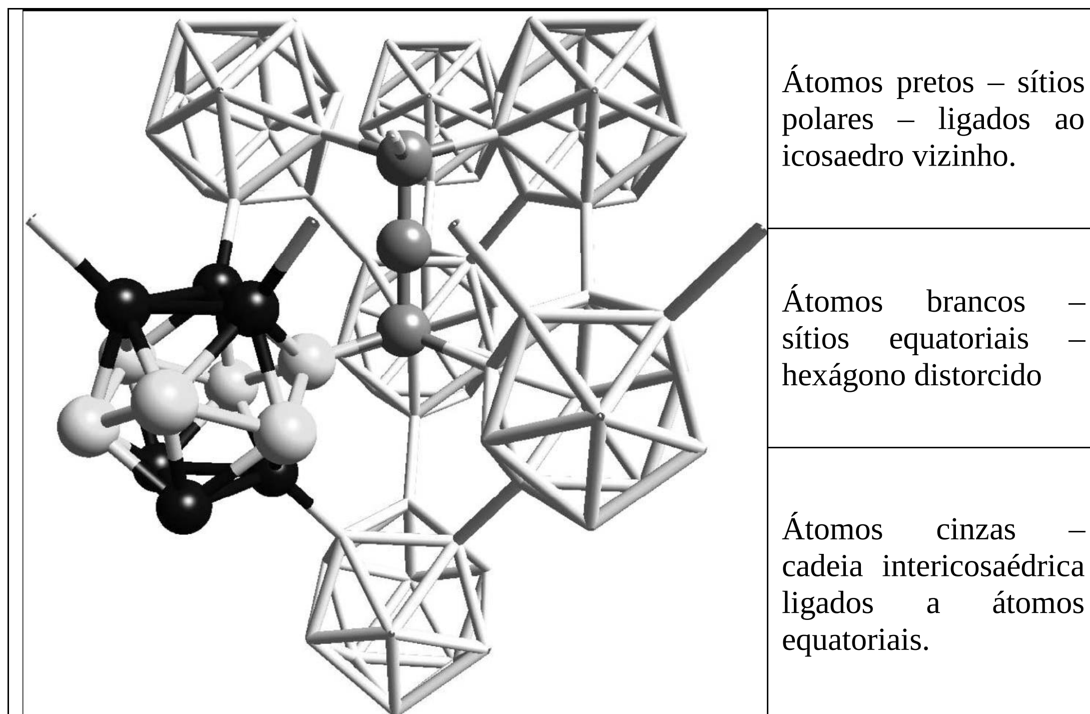
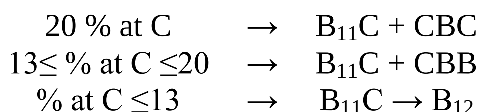


Figura 4.48– Sítios presentes na estrutura atômica do carbeto de boro[80].

Esta estrutura permite que o carbeto de boro exista como uma fase única com concentração de carbono variando de 8,8 % até 20 % at de carbono, ou seja, de $B_{10,4}C$ a B_4C [82]. Esta faixa de teores de carbono é possível pela substituição entre si do boro e/ou carbono tanto dentro do icosaedro como nas cadeias intericosaédricas.

Estudos empregando a técnica de Raman [72] mostraram que as composições próximas a 20 % at C são compostas do icosaedro $B_{11}C$ ligados por cadeias C-B-C. Para 13 % at C as cadeias C-B-C são substituídas por cadeias C-B-B e quando o teor de C reduz-se ainda mais, resulta na substituição do icosaedro $B_{11}C$ pelo B_{12}.

Esta transformação CBC para CBB resulta em uma transição da estrutura de cristalina para amorfa, sendo uma possível explicação para a transformação de fases de cristalino para amorfo do B_4C quando sujeitos a altas taxas de deformação [83]. Resumindo:



$$\begin{aligned} &20\ \%\ \text{at C} && \rightarrow \quad B_{11}C + \text{CBC} \\ &13 \leq \%\ \text{at C} \leq 20 && \rightarrow \quad B_{11}C + \text{CBB} \\ &\%\ \text{at C} \leq 13 && \rightarrow \quad B_{11}C \rightarrow B_{12} \end{aligned}$$

Além disso, existe uma desordem substitucional local em conseqüência da ocupação de certos sítios na rede, vistos na Figura 4.48, por átomos de B e C [79]. Assim a cadeia do icosaedro é distorcida da simetria ideal, o que acarreta quatro ligações distintas intericosaédricas. Isto explica que quando se realiza o refinamento da estrutura o modelo de átomos esféricos leva a parâmetros de posição dissociados por conta de efeitos de ligação [80].

A presença dos aditivos, do processo de moagem de alta energia e dos contaminantes influenciaram o balanço químico entre o boro e o carbono na estrutura cristalina. Conforme determinado por difração de Raios-x, a principal fase presente foi $B_{13}C_2$, que corresponde ao icosaedro composto de $B_{11}C$ acrescidos da cadeia C-B-B. Isto permitiu a dissociação do $B_{13}C_2$ liberando átomos de boro que reagiram com os aditivos e outros contaminantes formando fases finamente dispersas no contorno de grão. Isso também liberou o carbono que atua na microestrutura para atuar como inibidor do transporte de massa superfície-superficie, de forma que a densificação por difusão pelo contorno de grão e pela rede é favorecida em temperaturas mais baixas [69,81]. Outro fator a se considerar é que o emprego de carbetos metálicos (VC e WC) aumenta a quantidade de fases contendo carbono na matriz e que parte dos átomos de boro ocupantes dos sítios icosaédricos foram substituídos por cátions metálicos [67].

Isto favoreceu a densificação do material pela formação de fases secundárias precipitadas na matriz e que promoveram a densificação através da eliminação principalmente dos poros abertos.

4.5 – DUREZA

A seguir serão discutidos os efeitos desta microestrutura em relação à dureza, principal propriedade mecânica avaliada em materiais cerâmicos. Na Tabela 4.11 observam-se os valores de microdureza Vickers obtidos nas amostras com 3 kgf de carga. Importante citar que a maioria dos trabalhos na literatura sobre dureza foi feita com carga de 1 kgf, que resultam em valores bem mais elevados de dureza. Para informação, estes valores de dureza dos materiais com alta densidade e medido com 1 kgf são da ordem de 2500 H_v [11].

Os valores para as pastilhas do original sem moagem, pura e com aditivos estão abaixo dos valores normalmente reportados para o carbeto de boro; no entanto, para as pastilhas do pó moído com os aditivos os valores estão compatíveis aos reportados na literatura [16, 20, 21, 23 e 32]. Para exemplificar o efeito da carga, algumas amostras com elevada densidade foram ensaiadas com carga de 1 kgf e o resultado foi de 5000 HV, mas certas impressões ficaram distorcidas e estes dados foram abandonados.

Tabela 4.11 – Valores médios de microdureza Vickers, desvio padrão e variância.

PASTILHAS		Hv médio(Kgf/mm^2)	Hv (GPa)	SD	var
Sem moagem	Sem aditivos	759	7,45	13,57	1,79
	+ 2% C	966	9,48	46,13	4,77
	+ 4% C	651	6,39	115,23	17,69
	+ 2% VC	991	9,72	169,07	17,07
	+ 4% VC	853	8,37	68,70	8,05
	+ 2% Cr_3C_2	1135	11,13	200,79	17,69
	+ 4% Cr_3C_2	1151	11,29	223,95	19,45
Moído 2 horas	Sem aditivos	677	6,64	70,93	10,47
	+ 2% C	1268	12,44	33,69	2,66
	+ 4% C	2406	23,60	119,15	4,95
	+ 2% VC	2214	21,72	90,49	4,09
	+ 4% VC	1718	16,85	200,02	11,64
	+ 2% Cr_3C_2	2054	20,15	117,54	5,72
	+ 4% Cr_3C_2	2216	21,74	250,16	11,29

A Tabela 4.12 mostra a relação entre a densidade relativa e a dureza dos materiais sinterizados onde é possível observar a relação direta entre ambas.

Tabela 4.12 – Valores de densidade relativa e dureza Vickers.

PASTILHAS		Densidade Relativa (%)	Hv (Kgf/mm^2)
Sem moagem	Sem aditivos	80,40	759
	+ 2% C	86,50	966
	+ 4% C	78,07	651
	+ 2% VC	81,57	991
	+ 4% VC	81,49	853
	+ 2% Cr_3C_2	81,98	1135
	+ 4% Cr_3C_2	77,38	1151
Moído 2 horas	Sem aditivos	78,49	677
	+ 2% C	92,67	1268
	+ 4% C	98,16	2406
	+ 2% VC	98,91	2214
	+ 4% VC	96,40	1718
	+ 2% Cr_3C_2	99,16	2054
	+ 4% Cr_3C_2	99,05	2216

A figura 4.49 ilustra de maneira qualitativa os dados de dureza das pastilhas sinterizadas da tabela 4.12. A medida em que se obtiveram altos valores de densificação e, conseqüentemente, diminuiu o teor de porosidade o valor correspondente de dureza aumentou, comprovando a relação direta entre a densidade relativa e o valor de dureza. Outro possível fator para justificar esse aumento da dureza foi o aumento da rigidez da matriz de B_4C pela substituição dos átomos de boro dos interstícios entre as cadeias por cátions metálicos oriundos do carbeto de cromo e de vanádio, conforme reportado na literatura. [67].

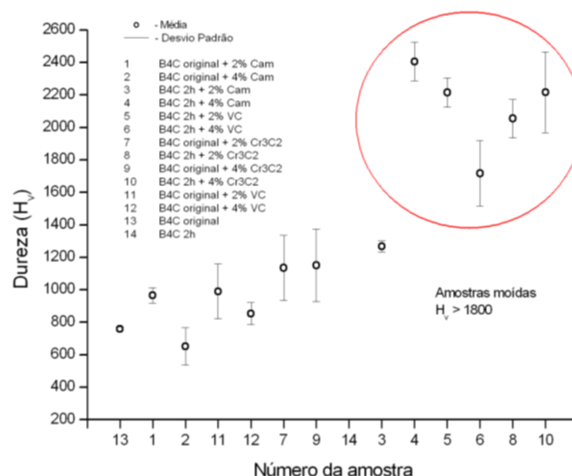


Figura 4.49 – Dureza Vickers das pastilhas sinterizadas.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados as principais conclusões são as seguintes:

1- O emprego de moagem de alta energia em moinho planetário dos pós alterou a distribuição granulométrica dos mesmos, aumentando a faixa submicrométrica e diminuindo a faixa acima de 5 µm, porém manteve a forma bimodal original;

2 - O indicador do processo de moagem que melhor indicou estas alterações foi o momento volumétrico D(4,3), o que foi confirmando em termos de reatividade, pelo BET;

3 - A temperatura de prensagem a quente de 1800°C foi inferior a temperatura usual de sinterização do carbeto de boro, que é da ordem de 2100°C;

4 – A determinação das densidades aparente, verdadeira e cristalográfica é fundamental para a correta identificação dos mecanismos de densificação;

5 - O processo de mistura causou a contaminação do pó por elementos oriundos das microesferas e do pote de moagem sendo que tais contaminantes reagiram com o pó de carbeto de boro e com os aditivos formando fases distintas que se precipitaram na matriz;

6 - As pastilhas prensadas a quente oriundas do pó original não densificaram satisfatoriamente, alcançando valores de densidade relativa de 80% no máximo;

7 – Já as pastilhas prensadas com o pó moído 2 horas e aditivadas apresentaram valores de densidade relativa próximos a 99%;

8 - Os aditivos à base de carbetos metálicos – carbeto de vanádio (VC) e carbeto de cromo (Cr_3C_2) favoreceram a densificação do B_4C;

9 - As técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) empregadas em conjunto foram fundamentais para a caracterização das fases nas pastilhas sinterizadas;

10 – A microestrutura das pastilhas sinterizadas com o pó moído e aditivado apresentou forte precipitação nos contornos de grão. Isso impediu o crescimento de grão e favoreceu a densificação.

CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e da discussão deste trabalho, podem ser propostas como trabalhos futuros os seguintes itens:

1 - Realizar a prensagem a quente dos pós moídos e aditivados com os carbetos metálicos sem o auxílio de pressão;

2 - Purificar os pós moídos através de lixiviação ácida;

3 - Realizar o processo de moagem em potes de polietileno de alta densidade e empregar esferas de carbeto de boro (moagem autógena) ou de silício;

4 - Analisar as propriedades mecânicas (dureza, tenacidade, resistência mecânica e módulo de Weibull) das pastilhas sinterizadas;

5 - Avaliar as propriedades dinâmicas das pastilhas sinterizadas;

6 - Caracterizar por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) as fases formadas.

ANEXO 1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PASTILHAS

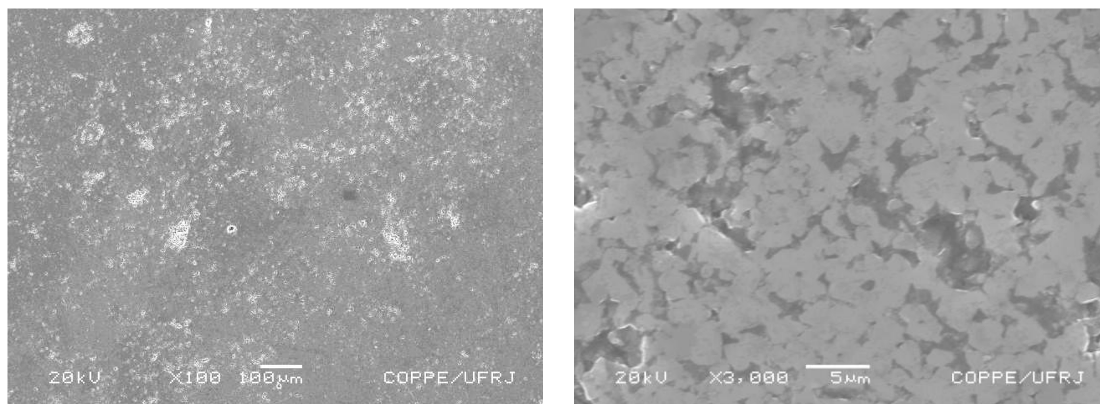


Figura A1.1 – MEV da superfície de fratura da pastilha original de B_4C sem aditivos (100x e 3k).

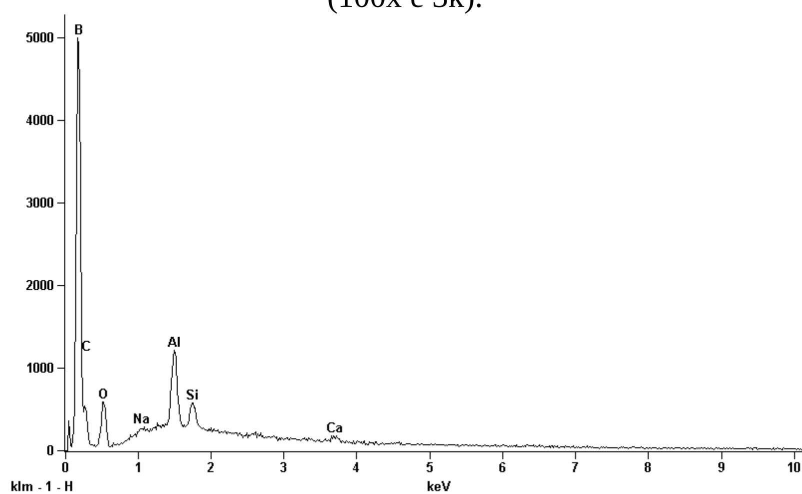


Figura A1.2 – EDS geral da pastilha original de B_4C sem aditivos.

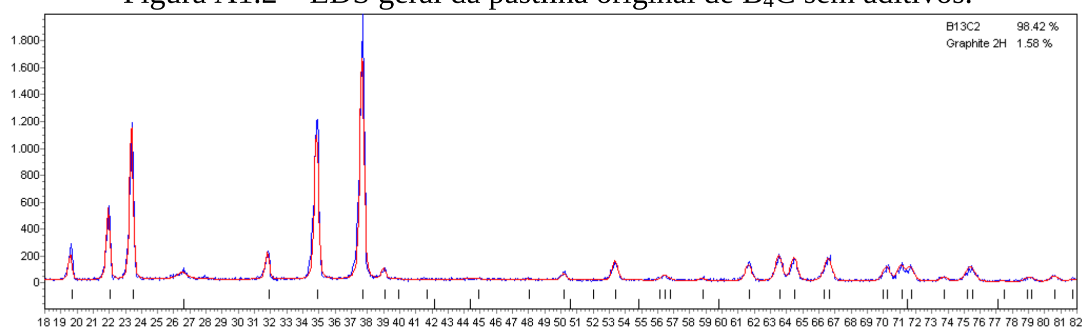


Figura A1.3 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C.

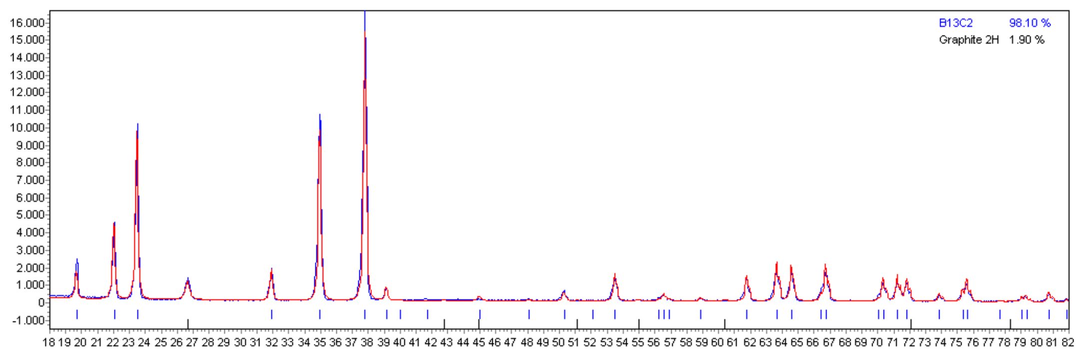


Figura A1.4 – Idem para pastilha de B_4C sem aditivos.

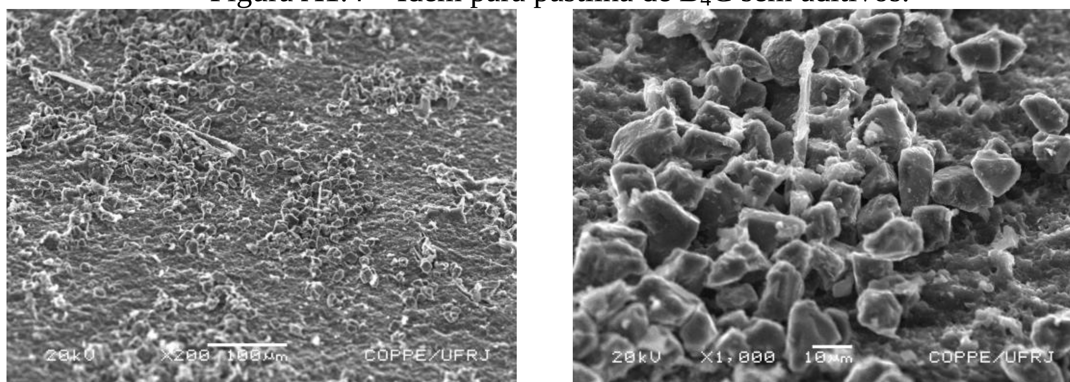


Figura A1.5 – Superfície de fratura das amostras da pastilha original com 2% C_{amorfo} de aditivo (200x e 1k).

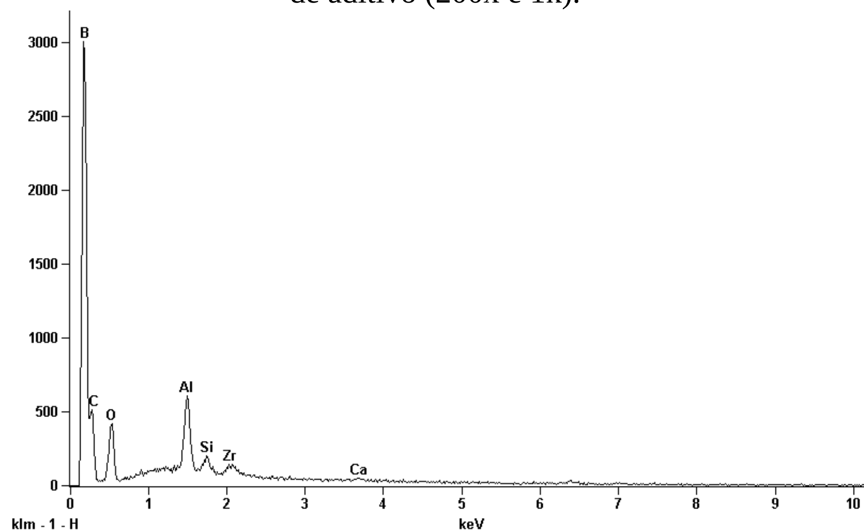
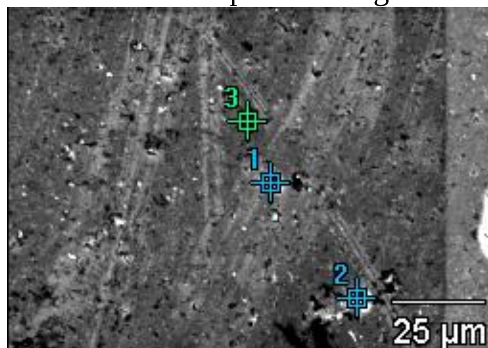


Figura A1.6 – EDS geral da amostra da pastilha original com 2% C_{amorfo} de aditivo.



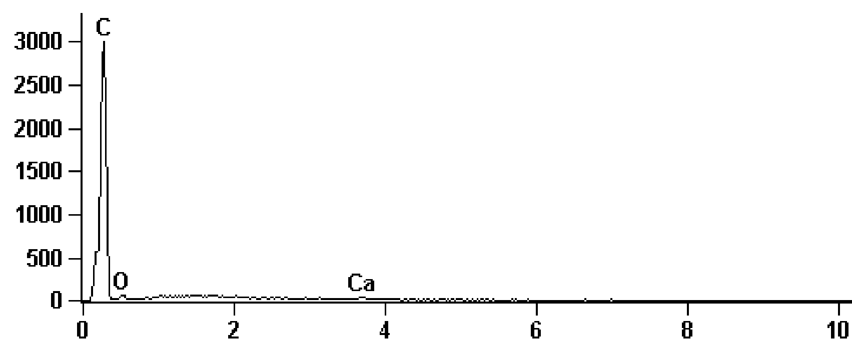


Figura A1.7 – EDS do ponto 1.

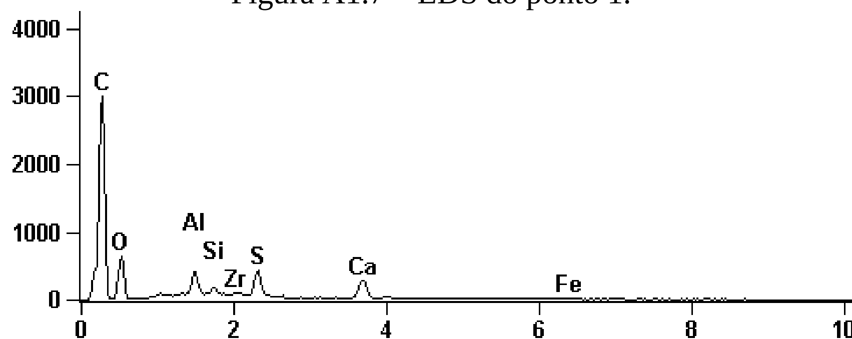


Figura A1.8 – EDS do ponto 2.

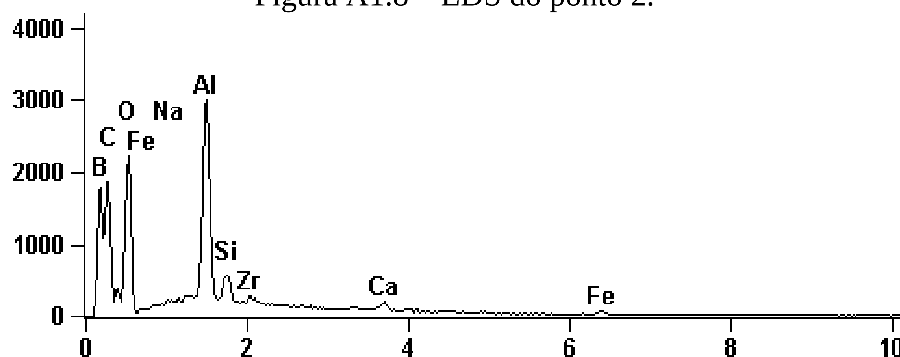


Figura A1.9 – EDS do ponto 3.

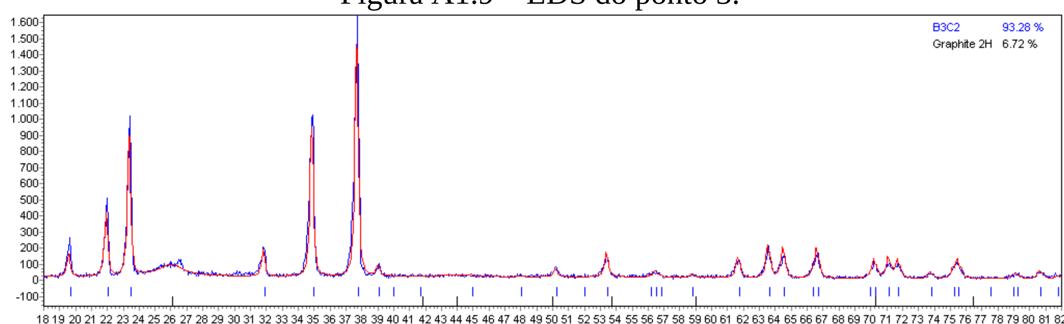


Figura A1.10 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 2% C_{amorfo}

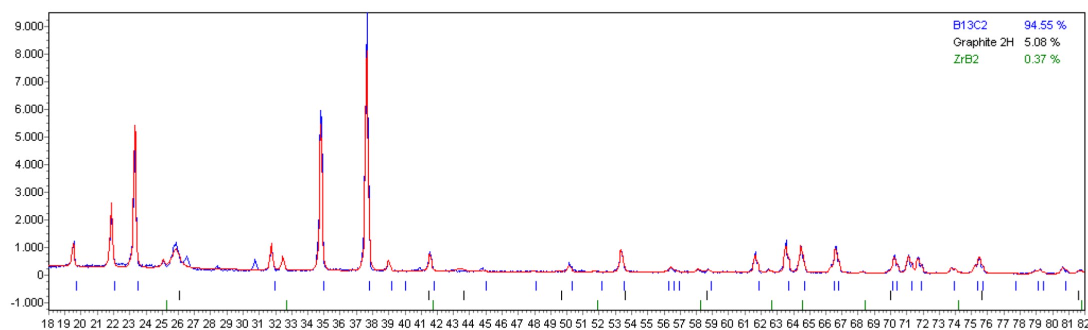


Figura A1.11 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B_4C com 2% C_{amorfo}

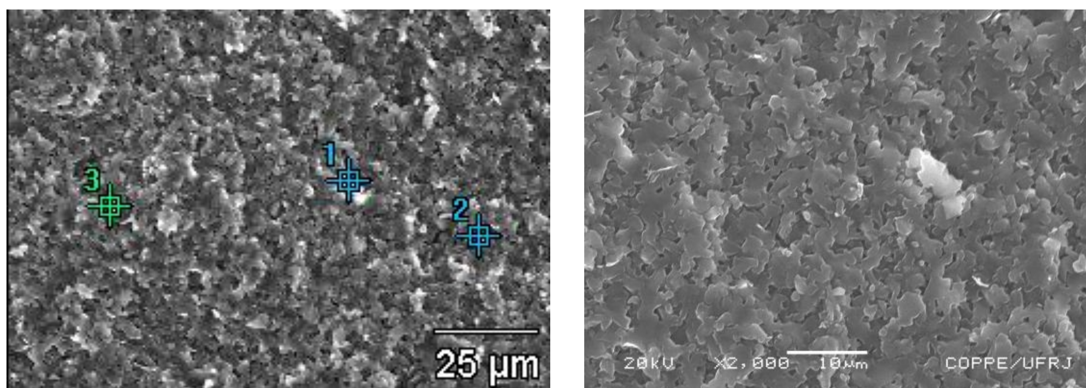


Figura A1.12 – Superfície de fratura da pastilha original com 4% C_{amorfo} (200x e 2k).

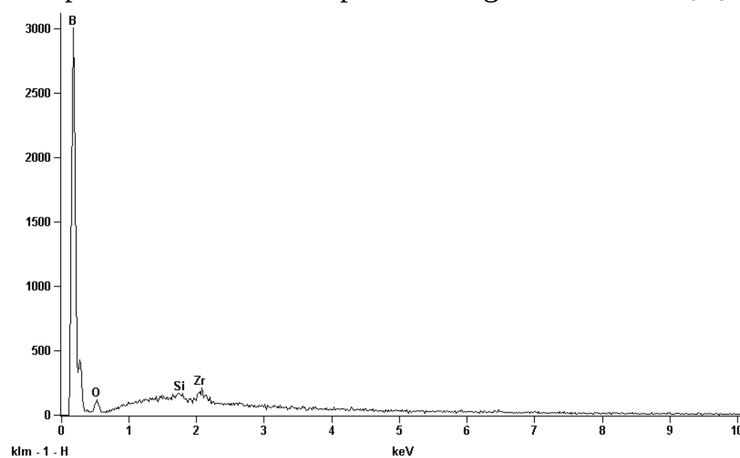


Figura A1.13 – EDS geral da pastilha original com 4% C_{amorfo}.

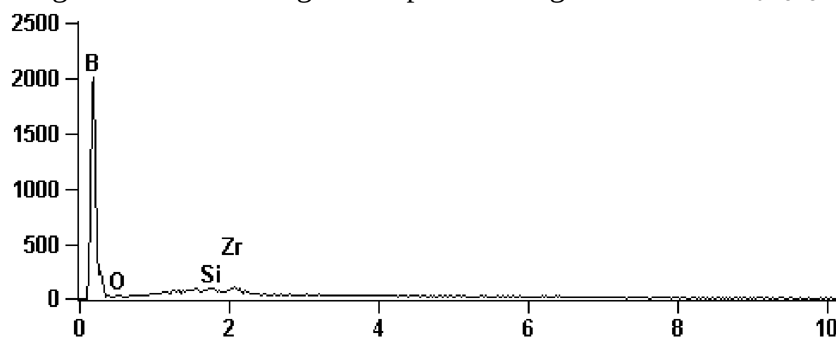


Figura A1.14 – EDS da inclusão de ZrB_2.

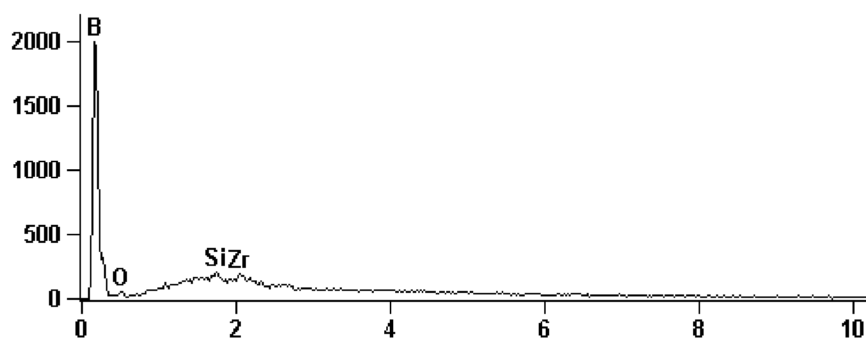


Figura A1.15 – EDS da matriz próxima à inclusão de ZrB_2.

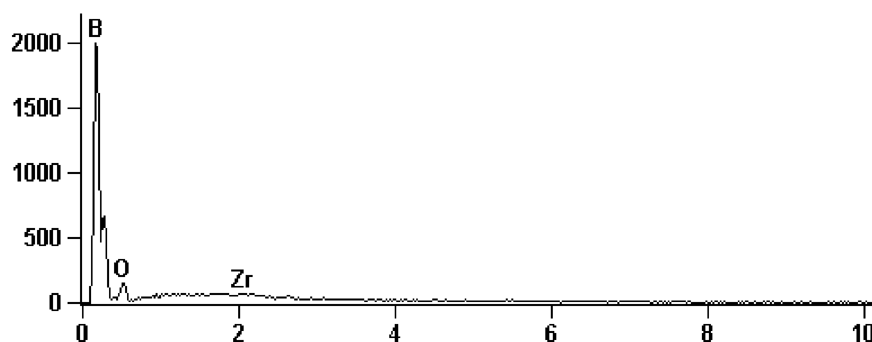


Figura A1.16 – EDS da matriz próxima à inclusão de ZrB_2.

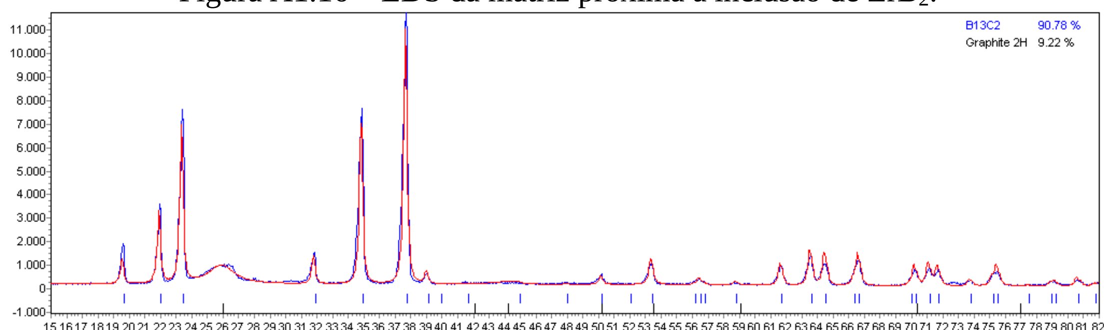


Figura A1.17 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% C_{amorfo}

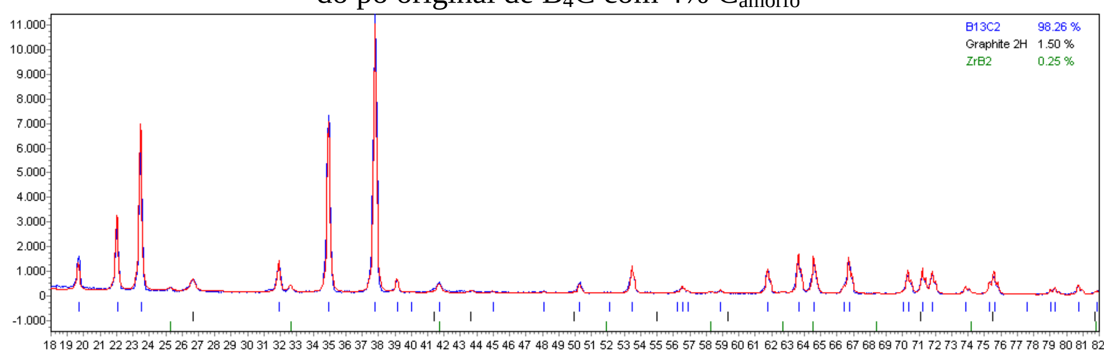


Figura A1.18 – Idem para pastilha de B_4C com 4% C_{amorfo}.

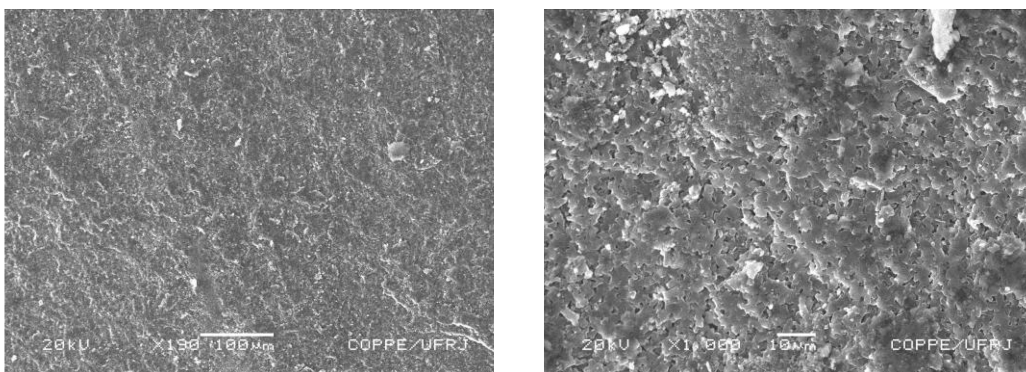


Figura A1.19 – Superfície de fratura da pastilha original com 2% Cr_3C_2 (200x e 1k)

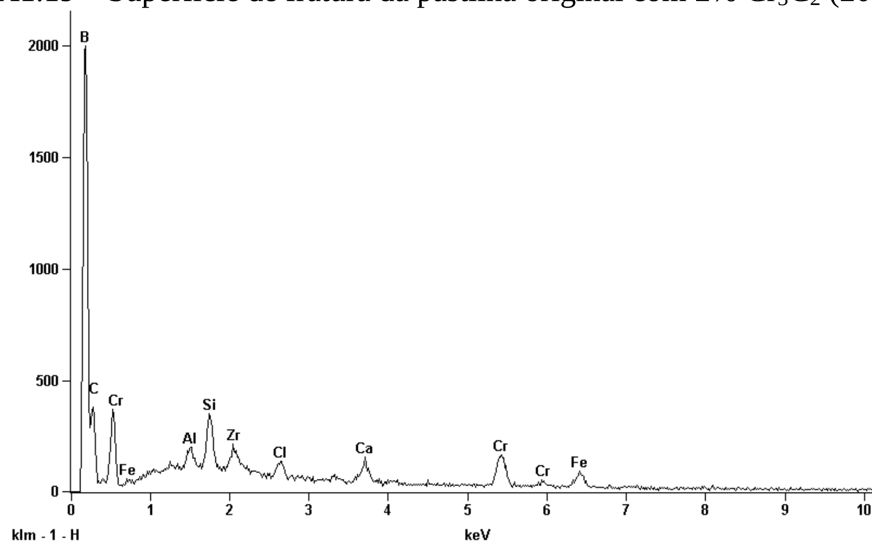


Figura A1.20 – EDS geral da pastilha original com 2% Cr_3C_2.

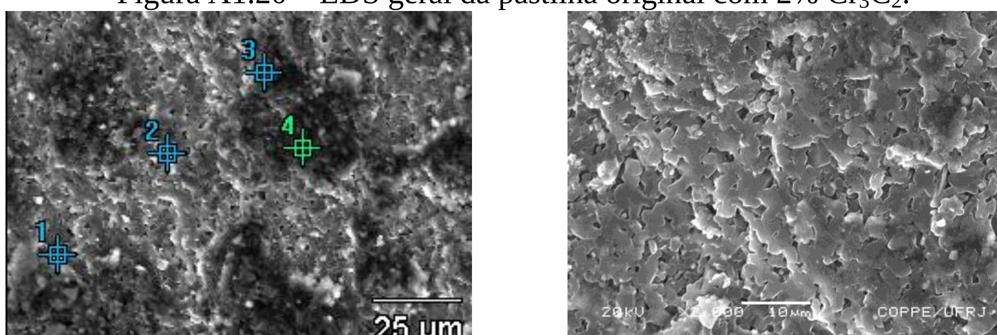


Figura A1.21 – Região da amostra para o EDS pontualr$_3C_2$.

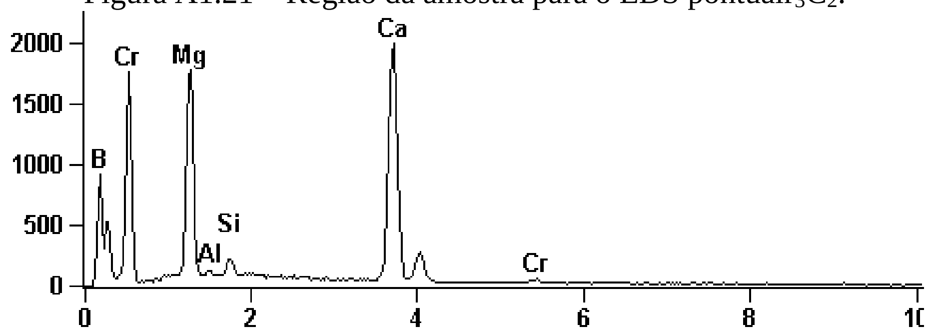


Figura A1.22 – EDS do ponto 1.

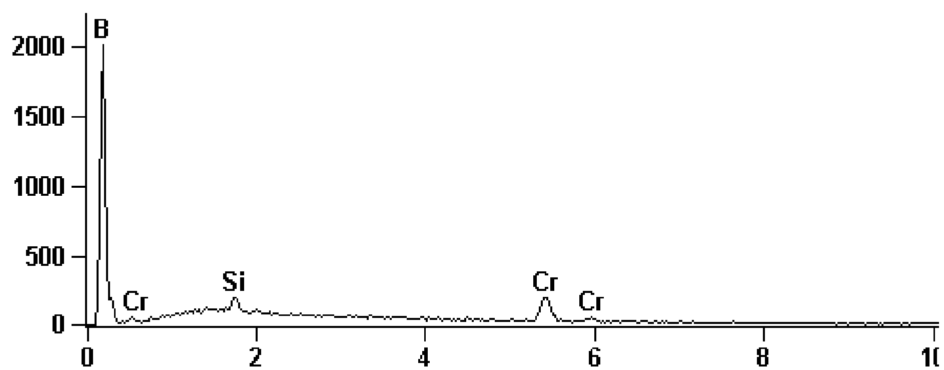


Figura A1.23 – EDS do ponto 2.

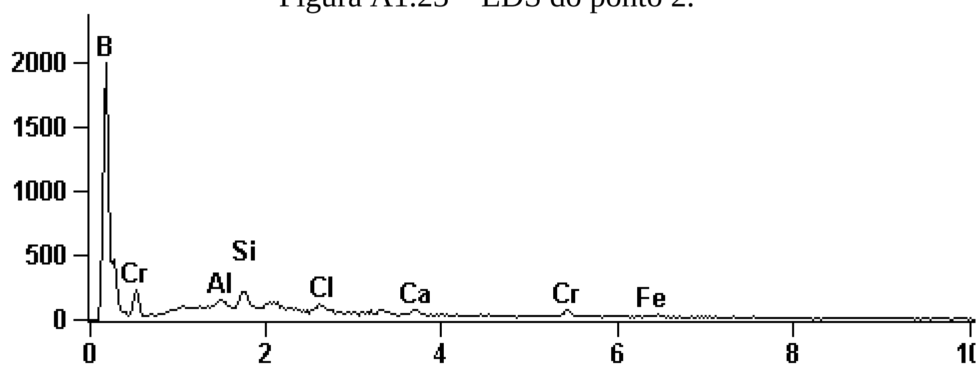


Figura A1.24 – EDS do ponto 3.

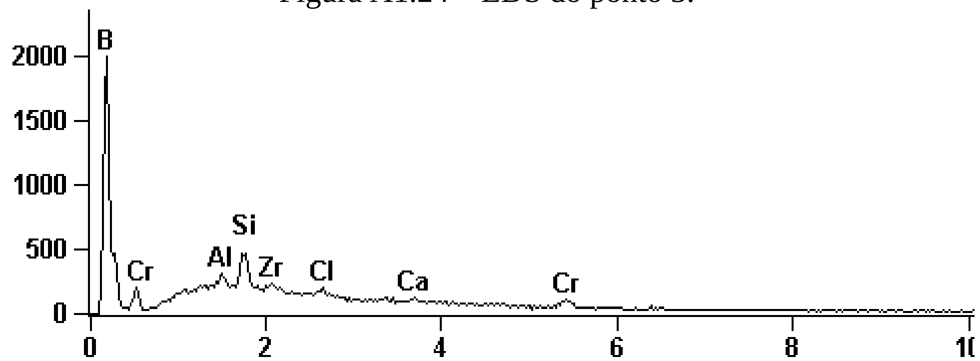


Figura A1.25 – EDS do ponto 4.

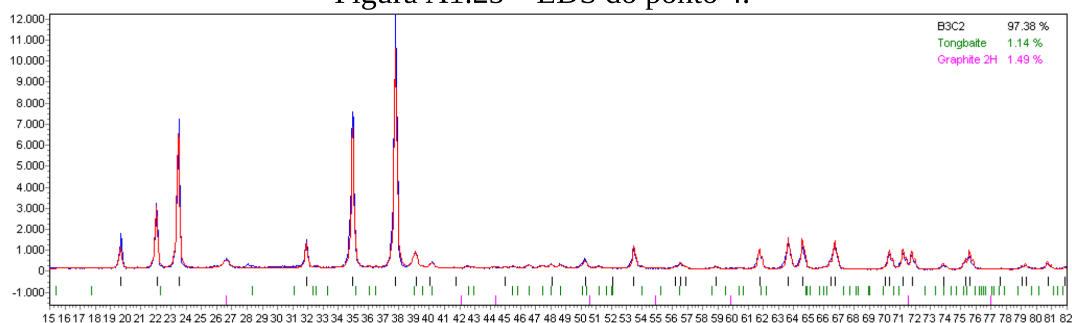


Figura A1.26 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 2% Cr_3C_2

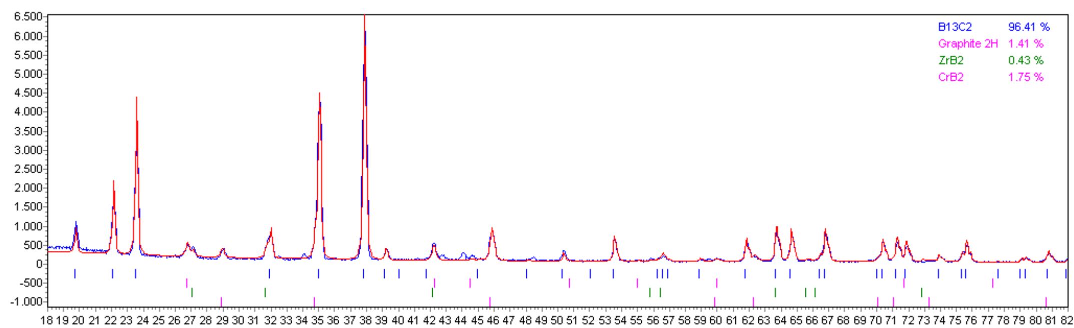


Figura A1.27 – Idem para pastilha de B_4C original com 2% Cr_3C_2

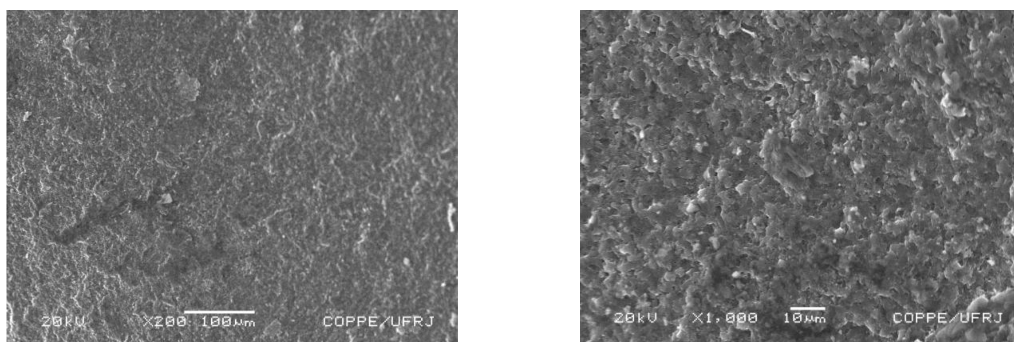


Figura A1.28 – Amostras da pastilha original com 4% Cr_3C_2 (200x e 1k)

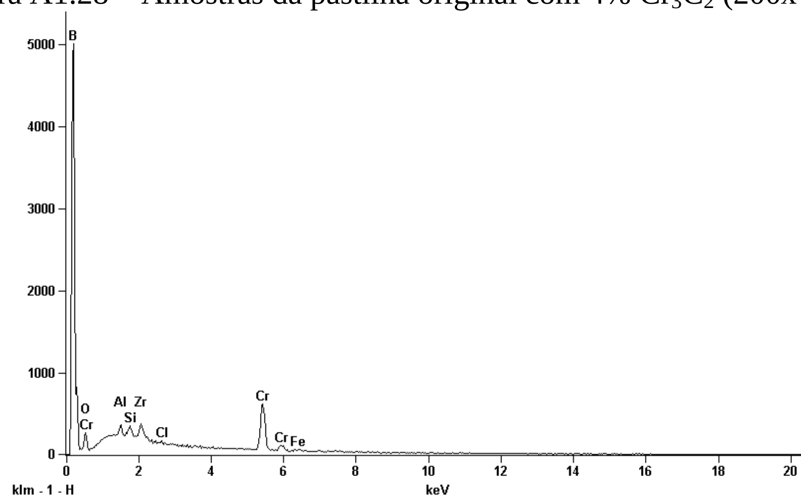


Figura A1.29 - EDS geral da amostra de B_4C original com 4% Cr_3C_2 de aditivo.

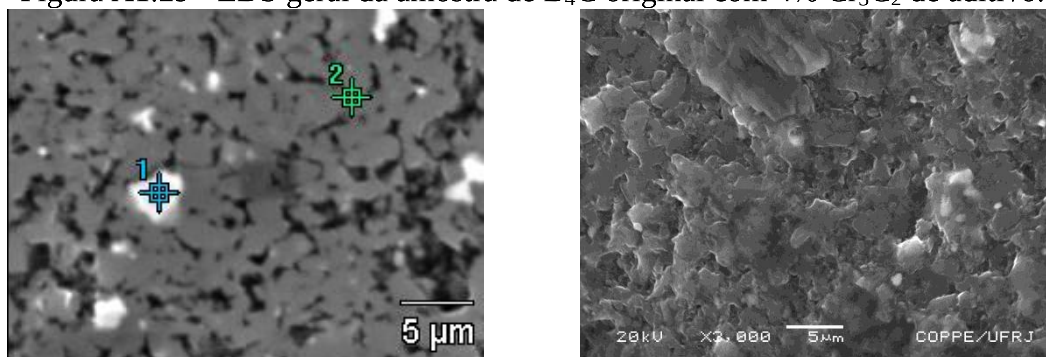


Figura A1.30 - EDS pontual da amostra.

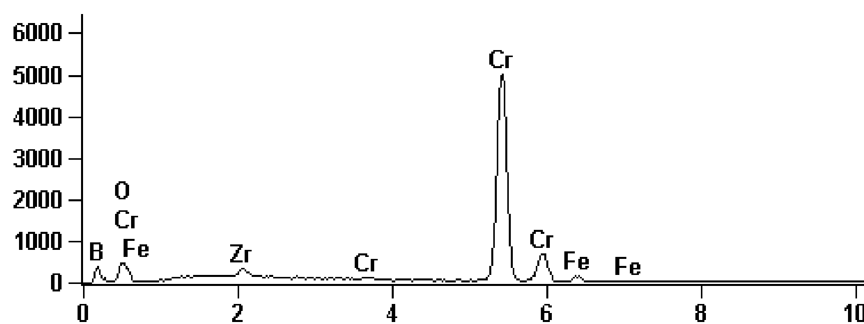


Figura A1.31 - EDS do ponto 1.

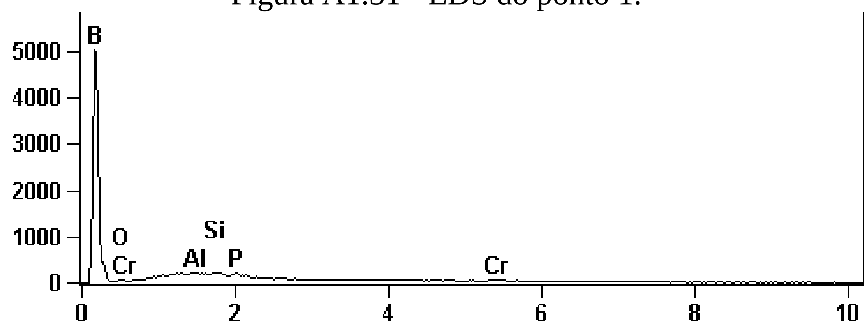


Figura A1.32 - EDS do ponto 2.

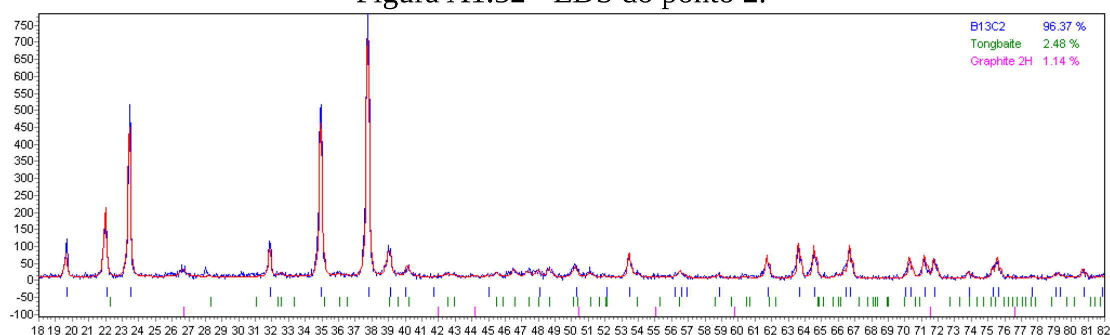


Figura A1.33 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% Cr_3C_2

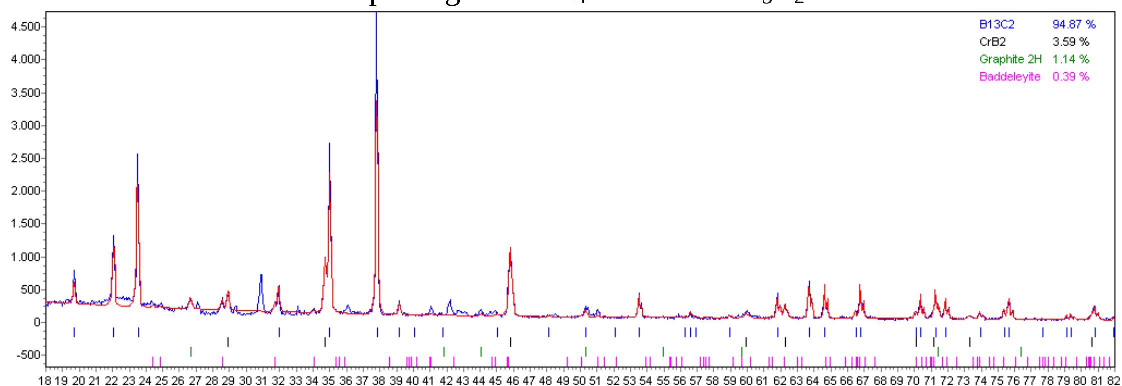


Figura A1.34 – Idem para pastilha de B_4C com 4% Cr_3C_2

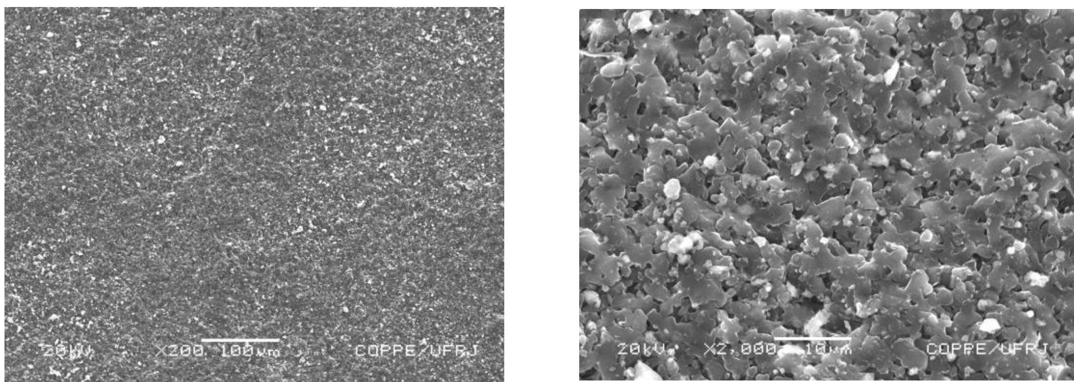


Figura A1.35 – Amostras da pastilha original com 2% VC (200x e 2k)

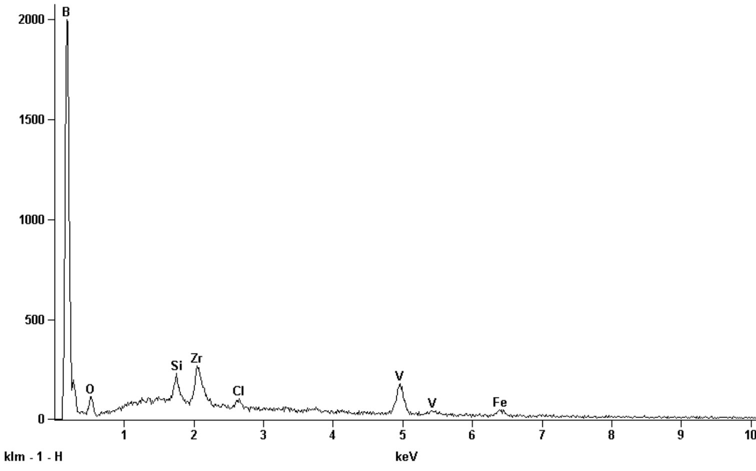


Figura A136 - EDS geral da amostra.

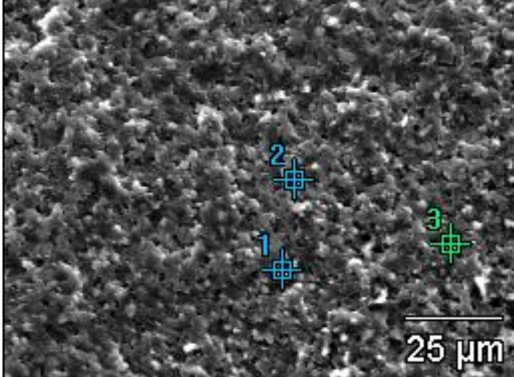


Figura A1.37 - EDS pontual da amostra.

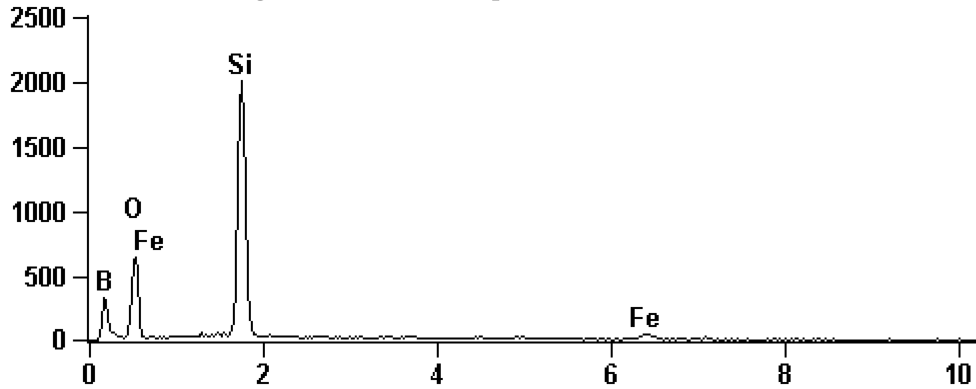


Figura A1.38 – EDS no ponto 1.

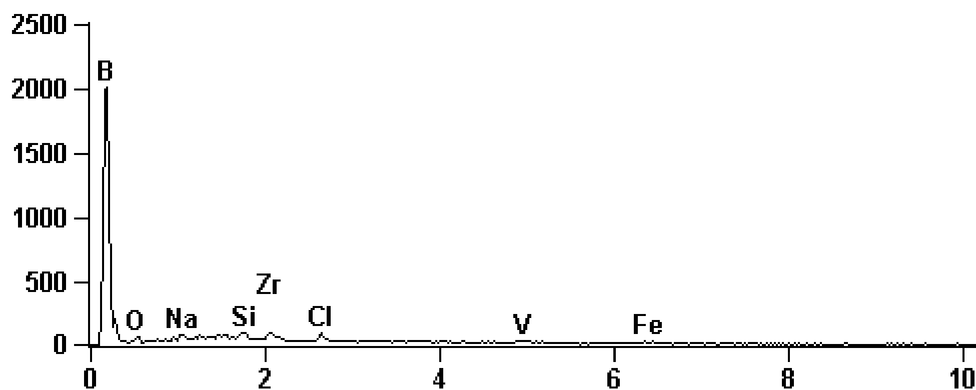


Figura A1.39 – EDS no ponto 2.

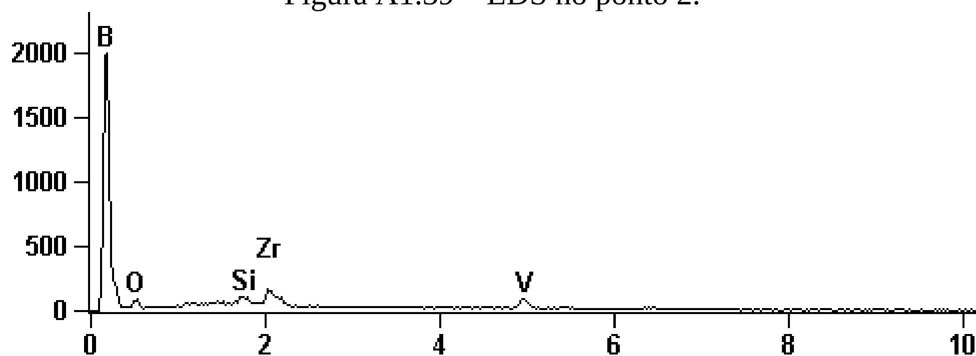


Figura A1.40 – EDS no ponto 3.

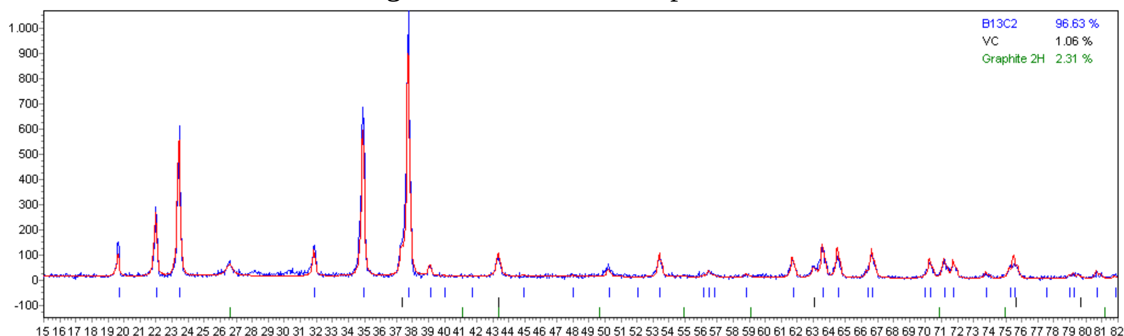


Figura A1.41 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 2% VC

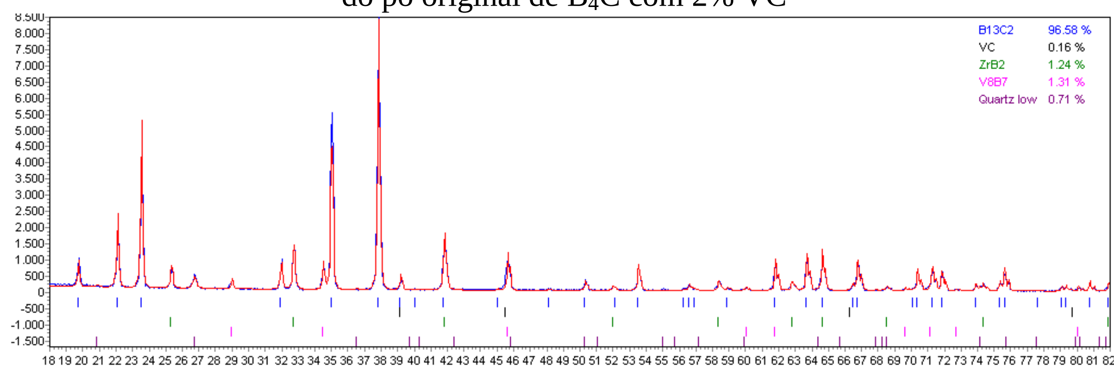


Figura A1.42 – Idem para pastilha de B_4C com 2% VC

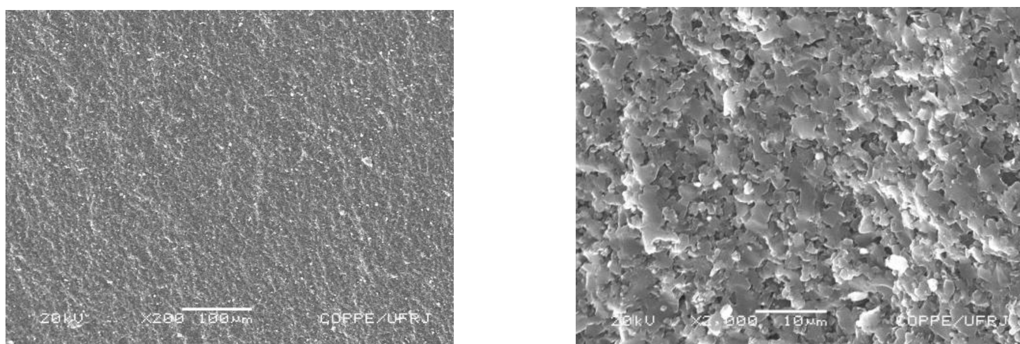


Figura A1.43 – Amostras da pastilha original com 4% VC (200x e 2k)

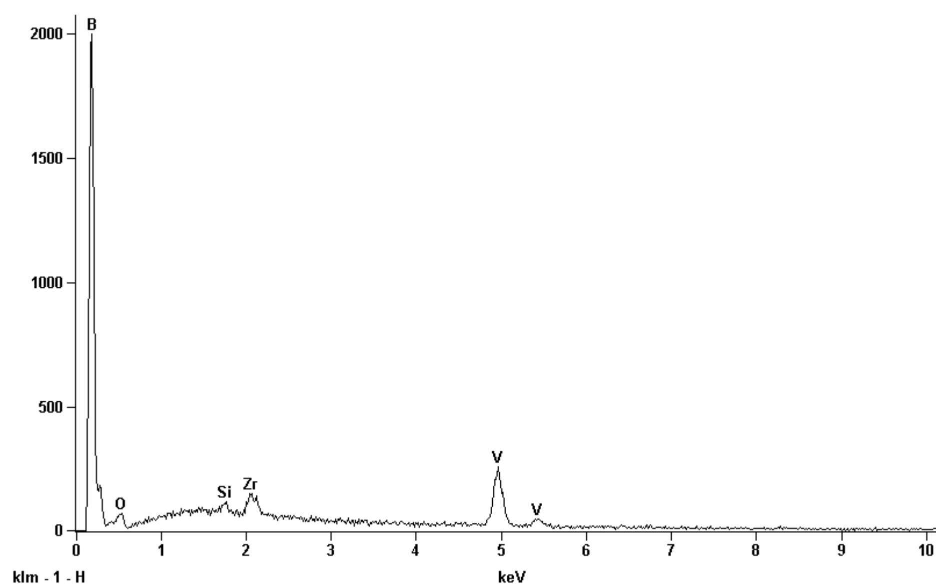


Figura A1.44 – EDS da pastilha original com 4% VC.

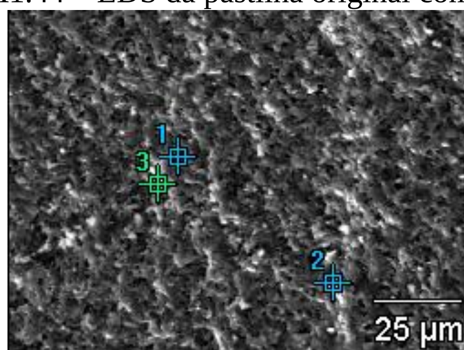


Figura A1.45 – Região do EDS pontual na pastilha original com 4% VC

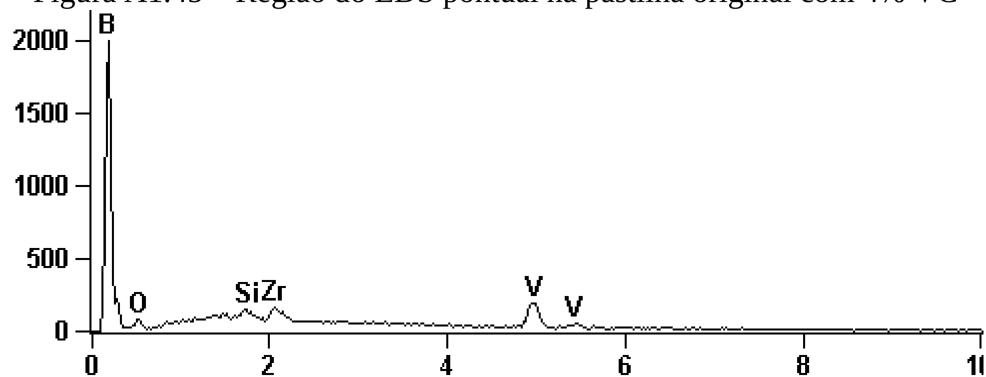


Figura A1.46 – EDS do ponto 1.

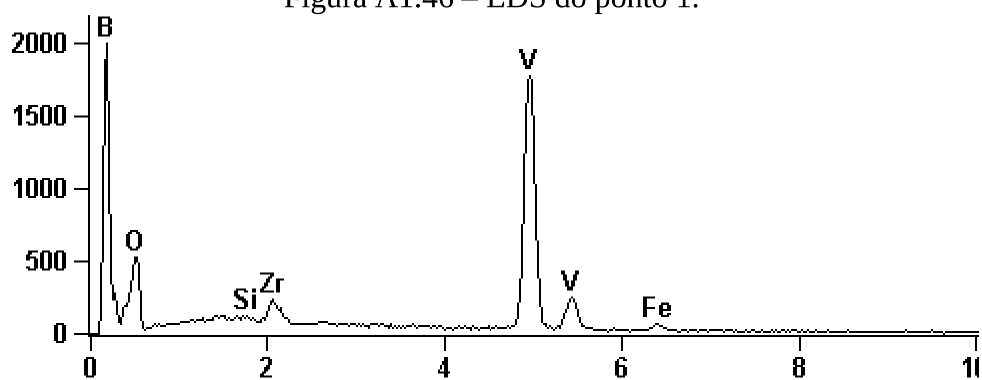


Figura A1.47 – EDS do ponto 2.

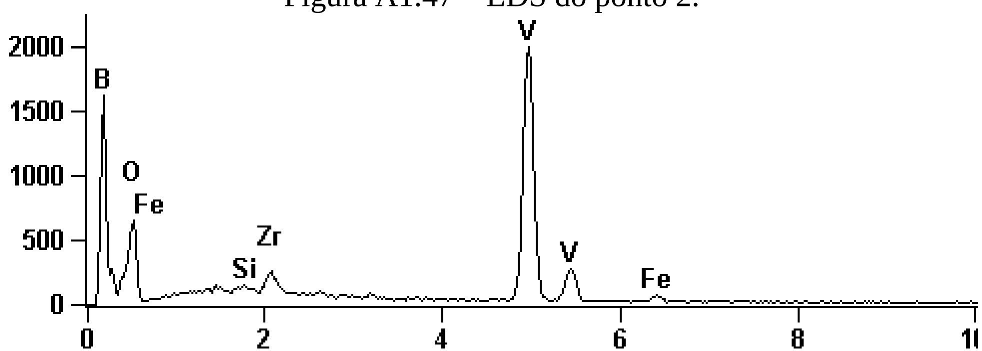


Figura A1.48 – EDS do ponto 3.

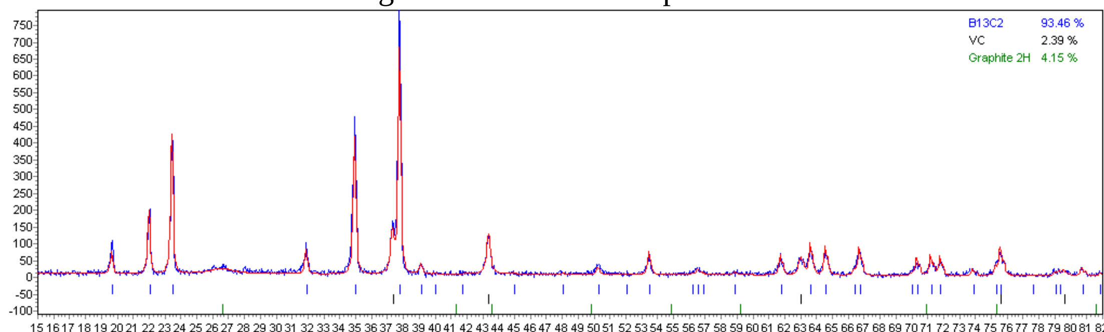


Figura A1.49 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó original de B_4C com 4% VC

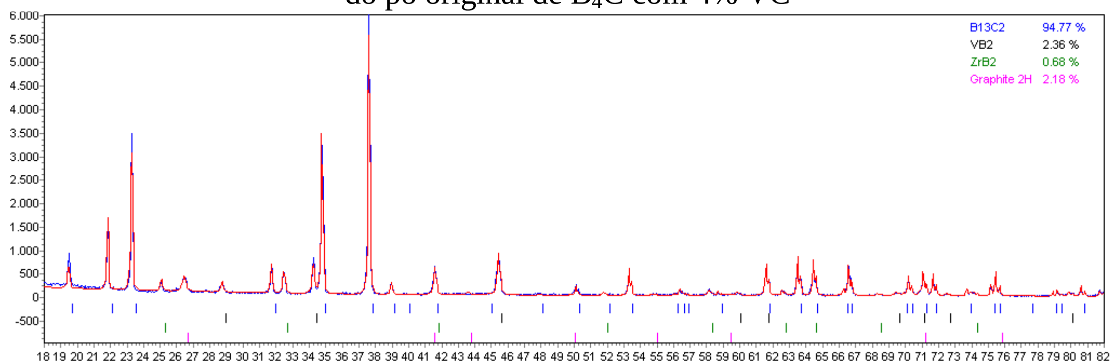


Figura A1.50 – Idem para pastilha de B_4C com 4% VC

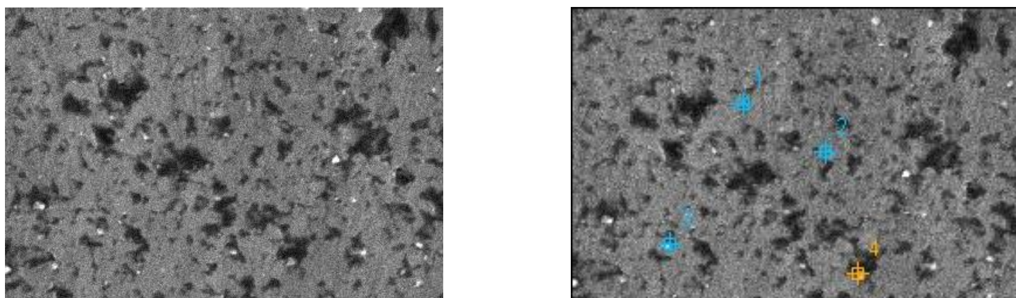


Figura A1.51 – Amostras da pastilha moída 2 horas sem aditivos (1k x)

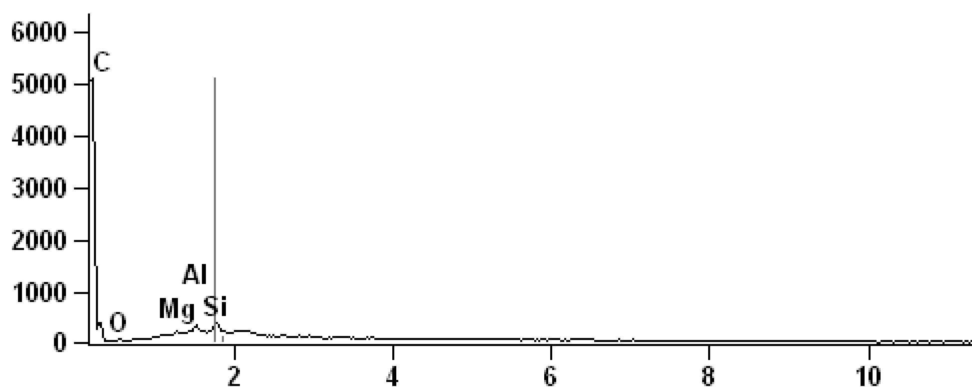


Figura A1.52 - EDS do ponto 1

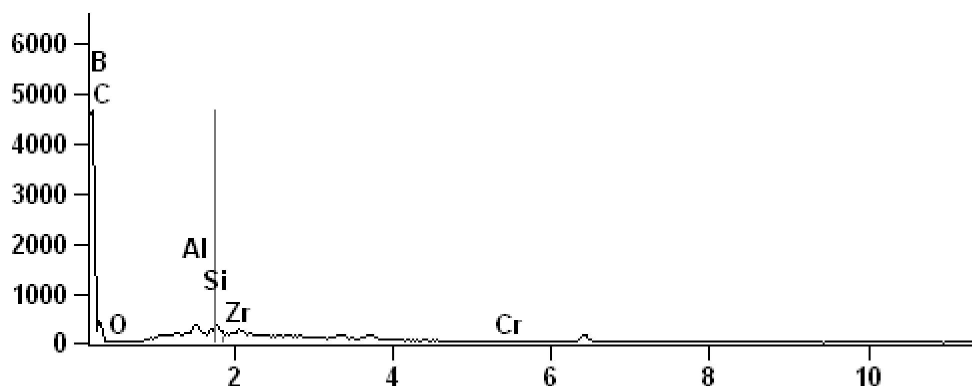


Figura A1.53 - EDS do ponto 4

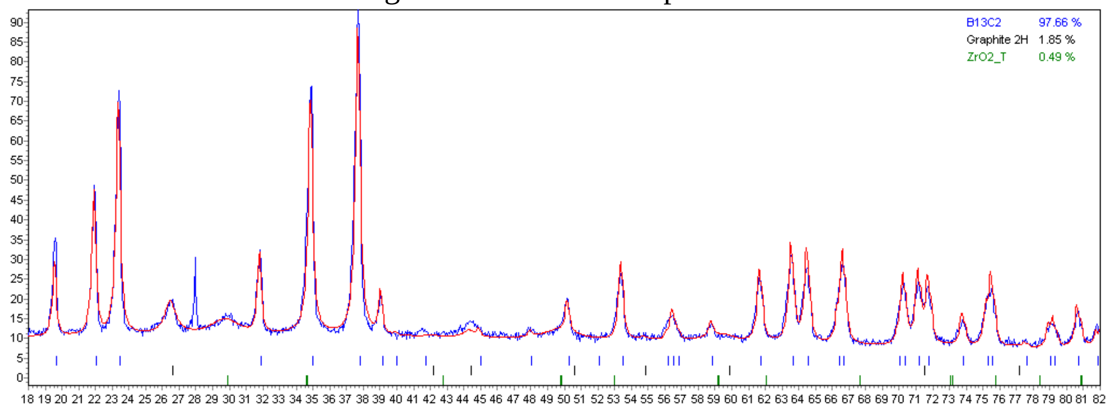


Figura A1.54 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas sem aditivos.

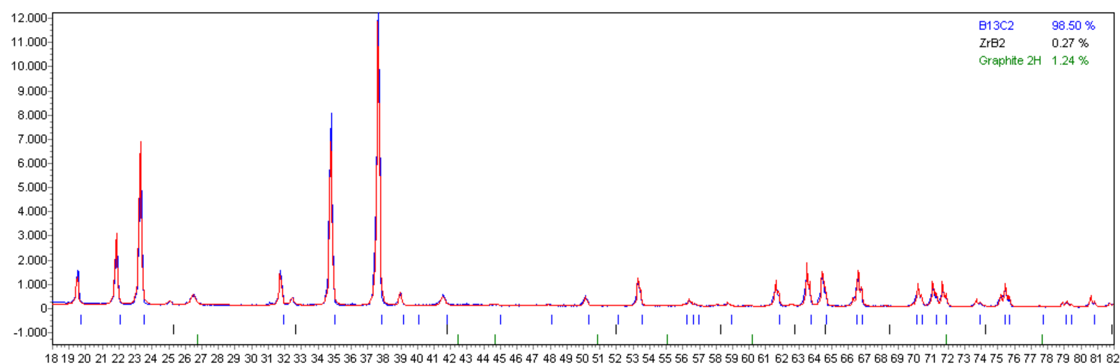


Figura A1.55 – Idem para pastilha de B_4C moída 2 horas sem aditivos.

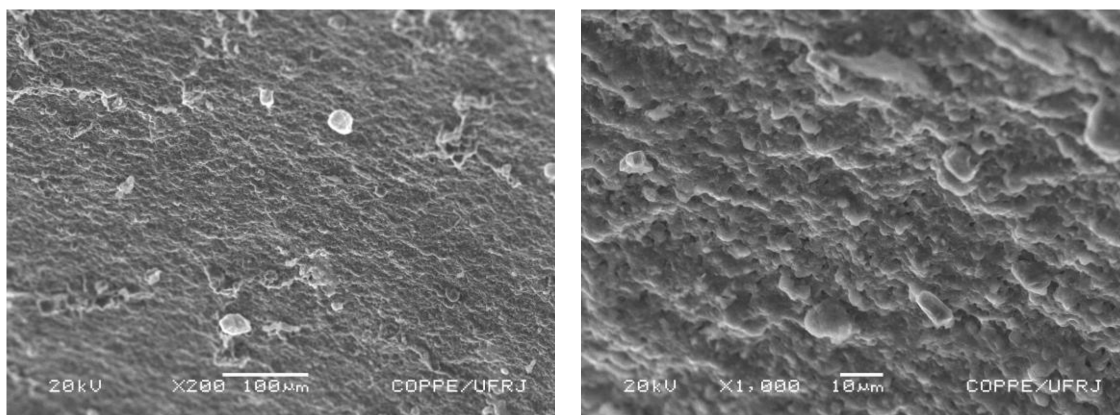


Figura A1.56 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 2% C_{amorfo} (200x e 1k)

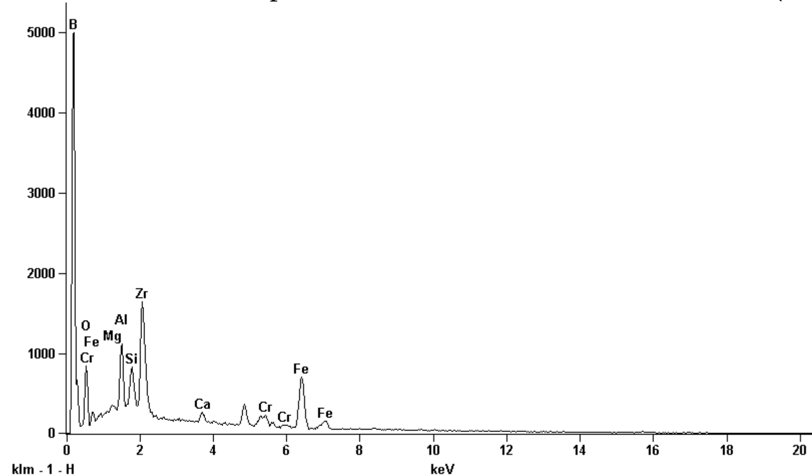


Figura A1.57 – EDS da pastilha moída 2 horas com 2% C_{amorfo} (200x e 1k)

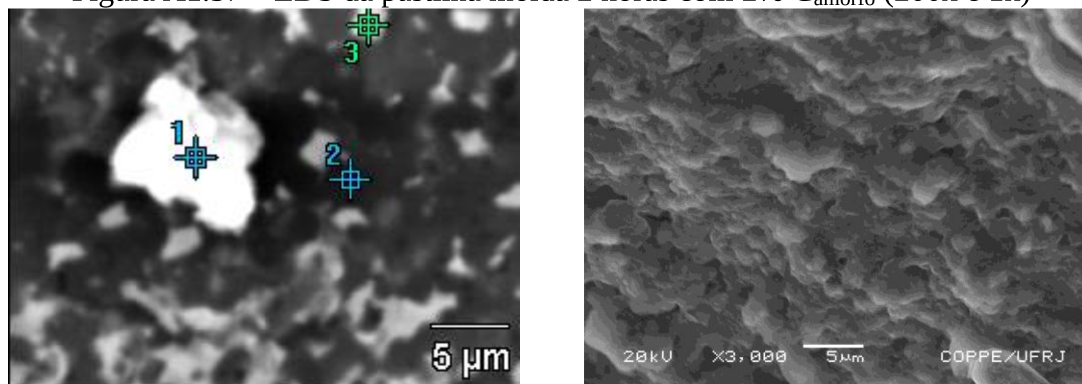


Figura A1.58 – Localização da análise pontual por EDS (3k x)

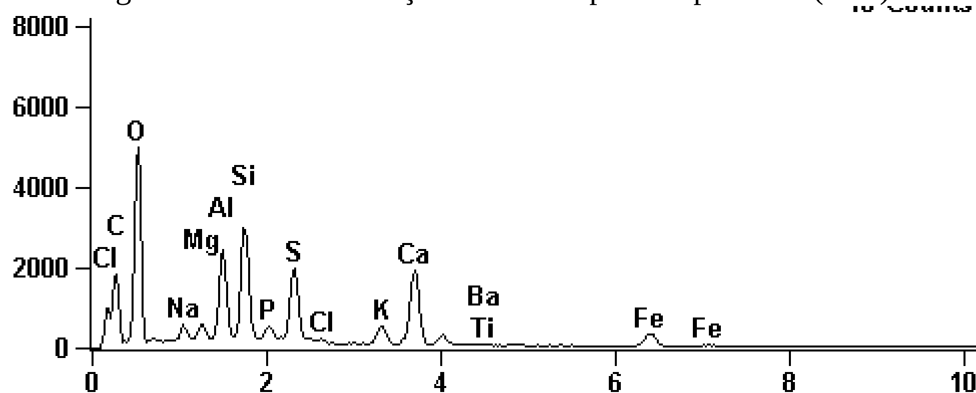


Figura A1.59 – EDS do ponto 1

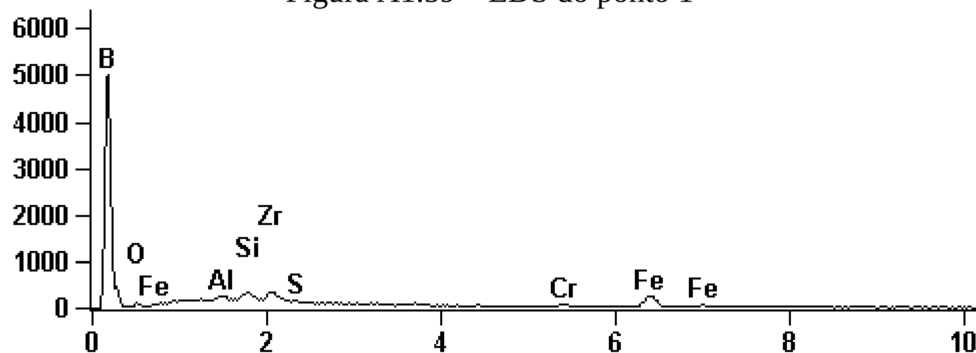


Figura A1.60 – EDS do ponto 2

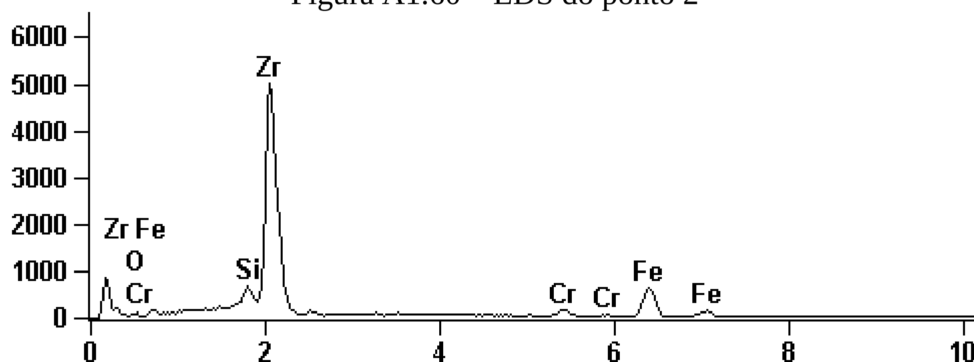


Figura A1.61 – EDS do ponto 3

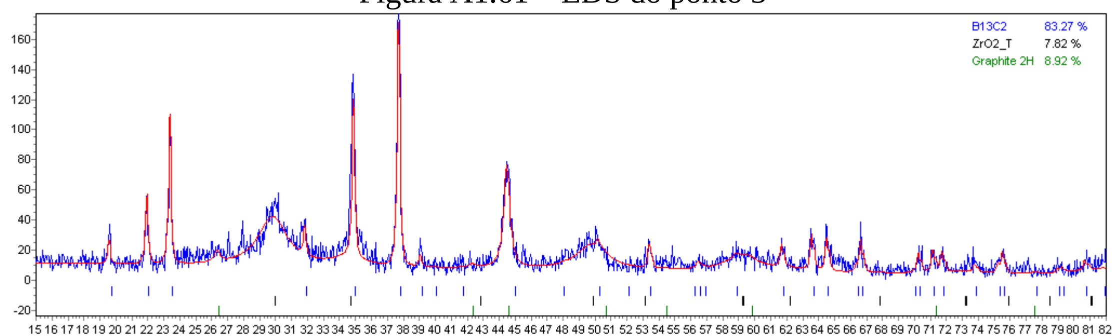


Figura A1.62 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 2% C_{amorfo}

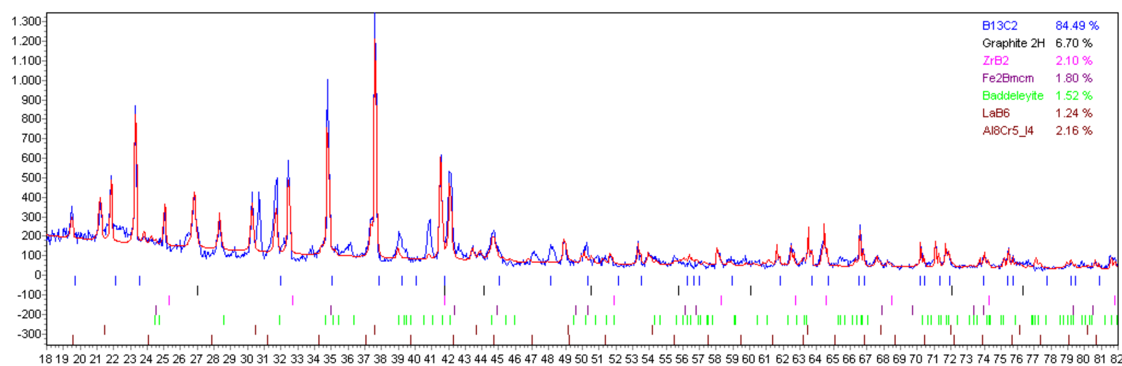


Figura A1.63 – Idem para pastilha de B_4C moído 2 horas com 2% C_{amorfo}

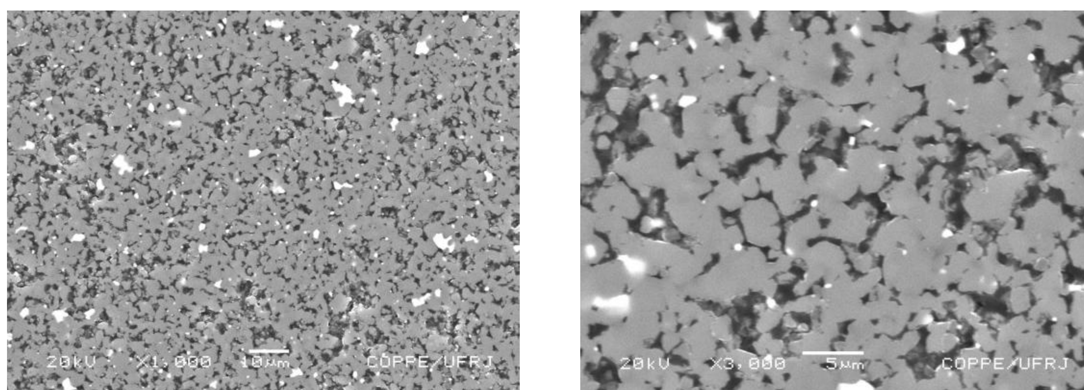


Figura A1.64 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 4% C_{amorfo} (1k e 3k)

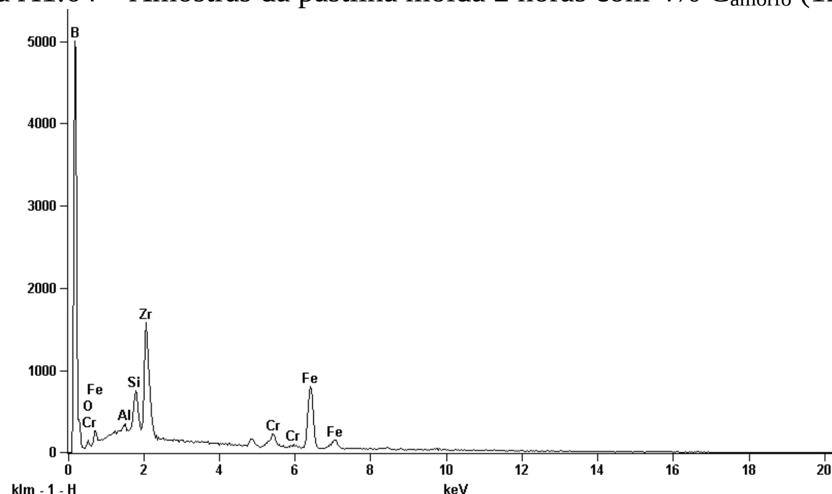


Figura A1.64 – EDS da pastilha moída 2 horas com 4% C_{amorfo} (1k e 3k x)

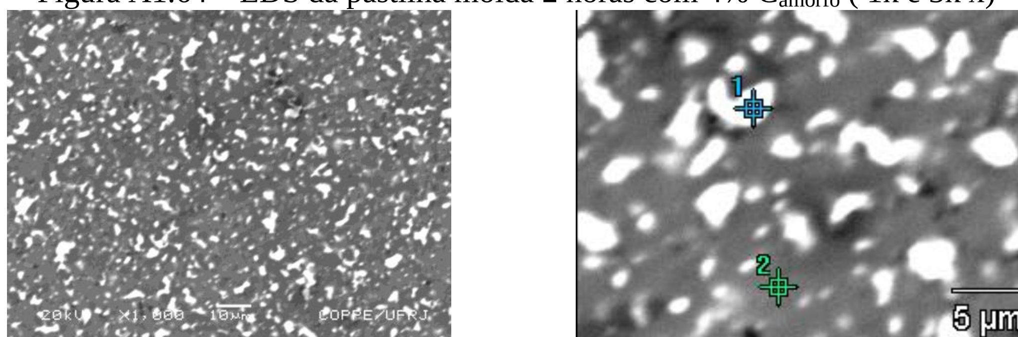


Figura A1.65 – Detalhes da região do EDS pontual (1k e 3k x)

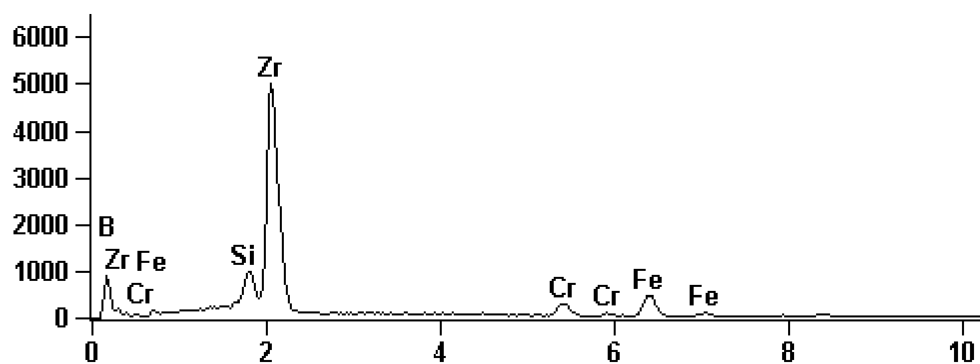


Figura A1.66 – EDS do ponto 1

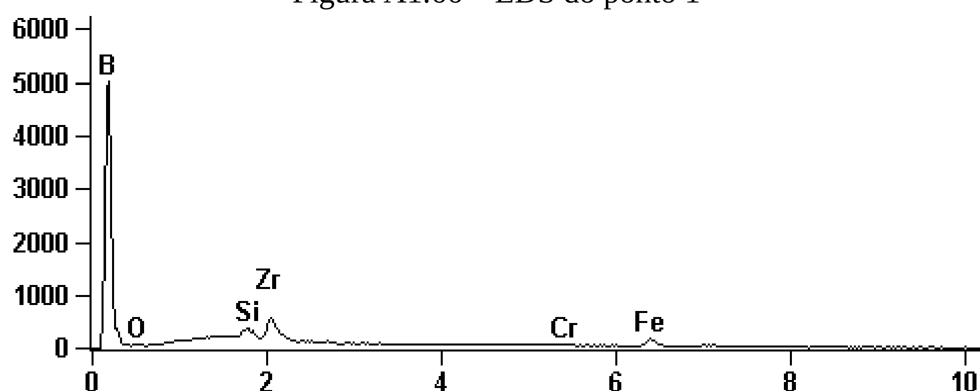


Figura A1.67 – EDS do ponto 2

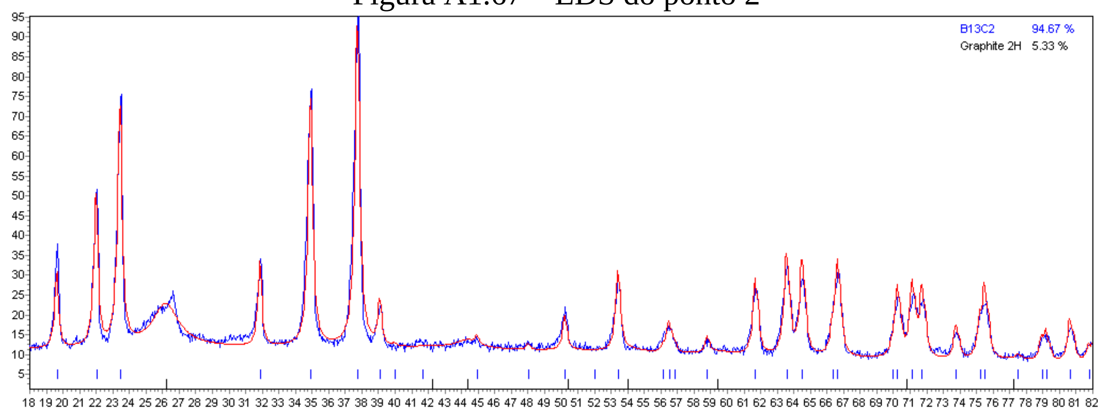


Figura A1.68 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% C_{amorfo}

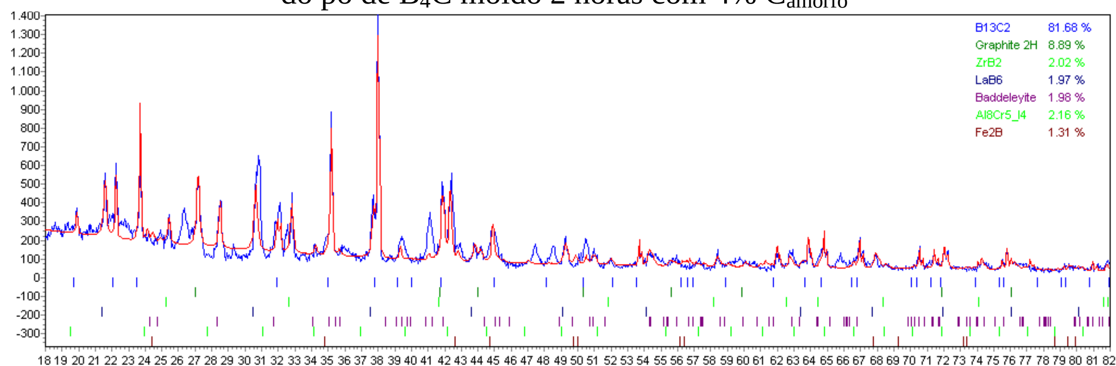


Figura A1.69 – Idem para pastilha de B_4C moído 2 horas com 4% C_{amorfo}

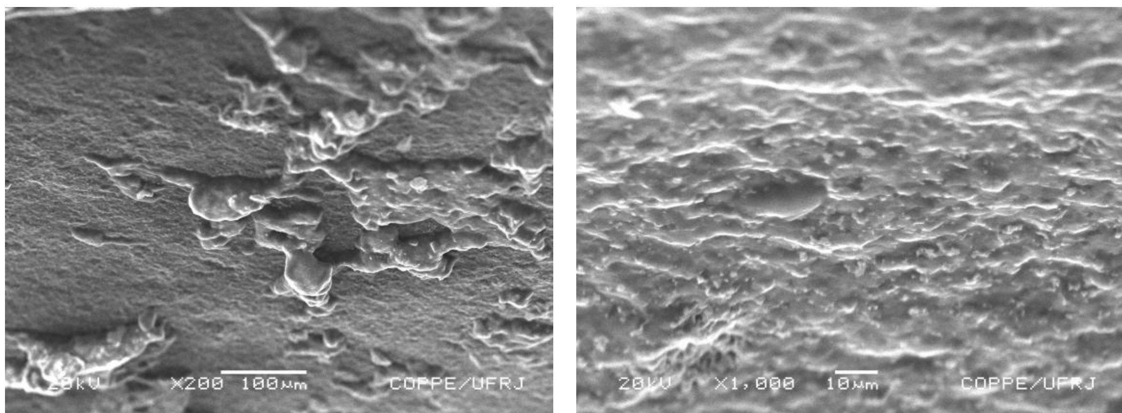


Figura A1.70 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 2% Cr_3C_2 (100x e 1k)

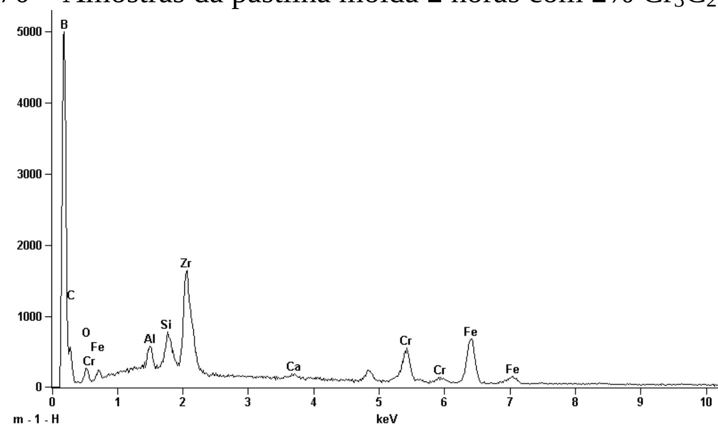


Figura A1.71 – EDS geral da amostra moída 2 horas com 2% Cr_3C_2

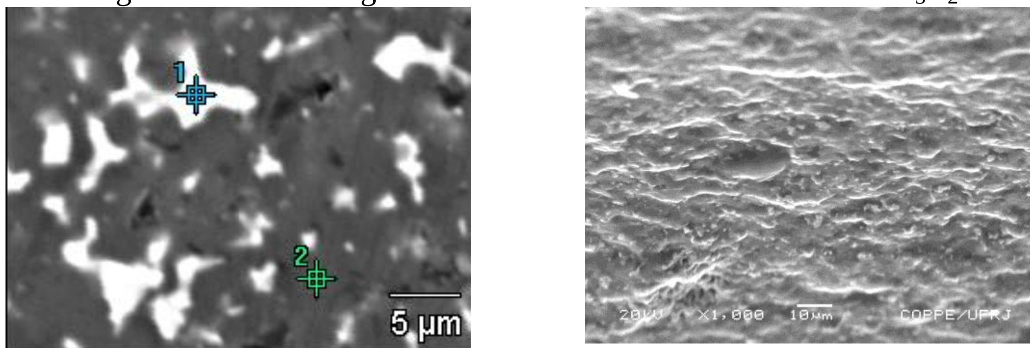


Figura A1.72 – Região onde se realizou a análise pontual e detalhes da superfície.

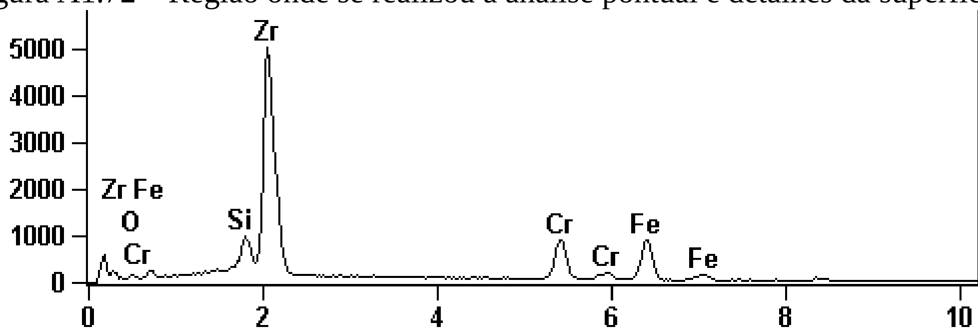


Figura A1.73 - EDS do ponto 1.

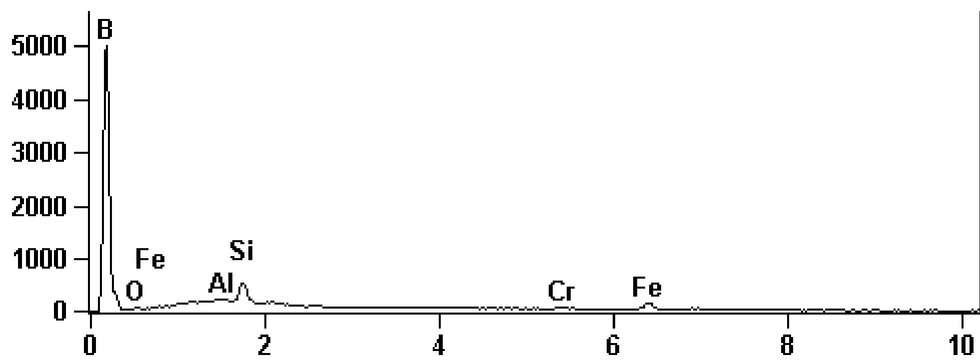


Figura A1.74 - EDS do ponto 2.

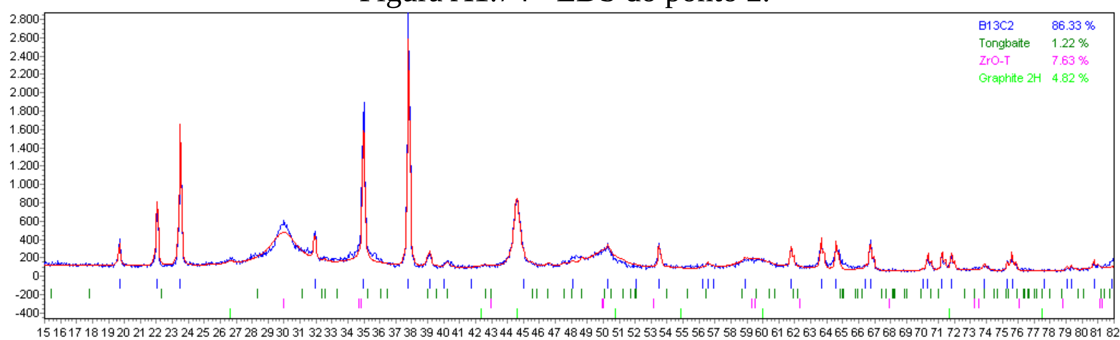


Figura A1.75 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 2% Cr_3C_2

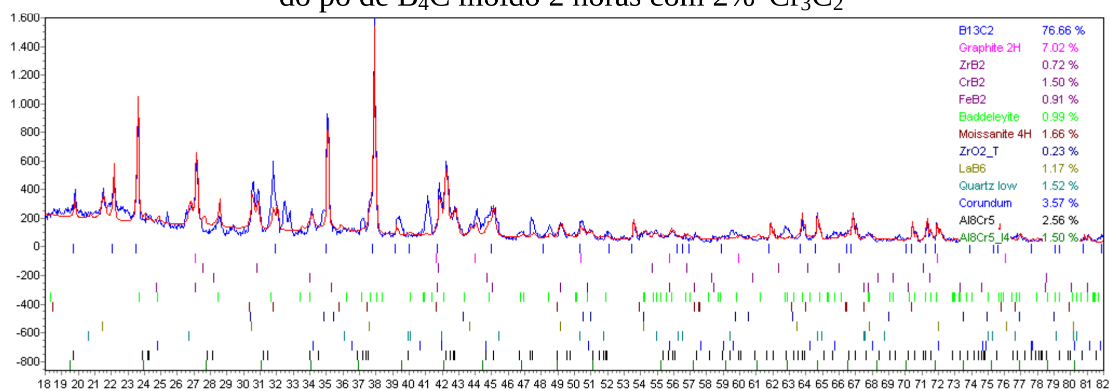


Figura A1.76 – Idem pastilha de B4C moído 2 horas com 2% Cr_3C_2.

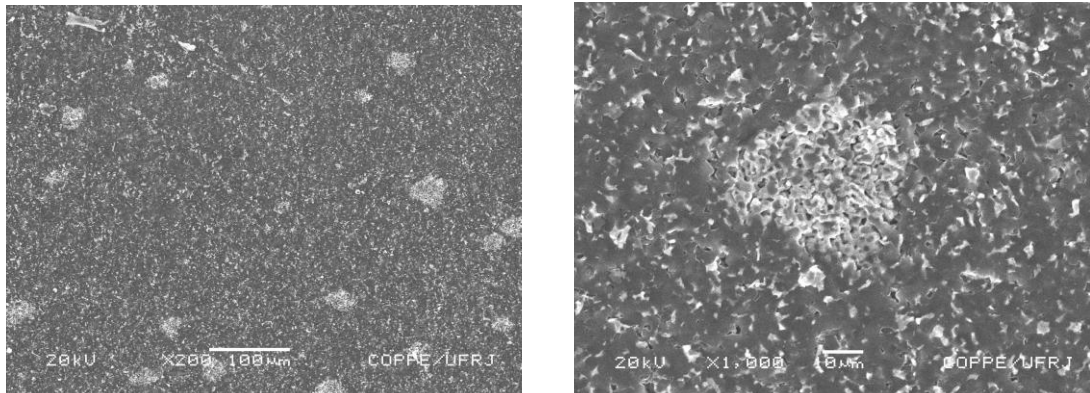


Figura A1.77 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 4% Cr_3C_2 (200x e 1k)

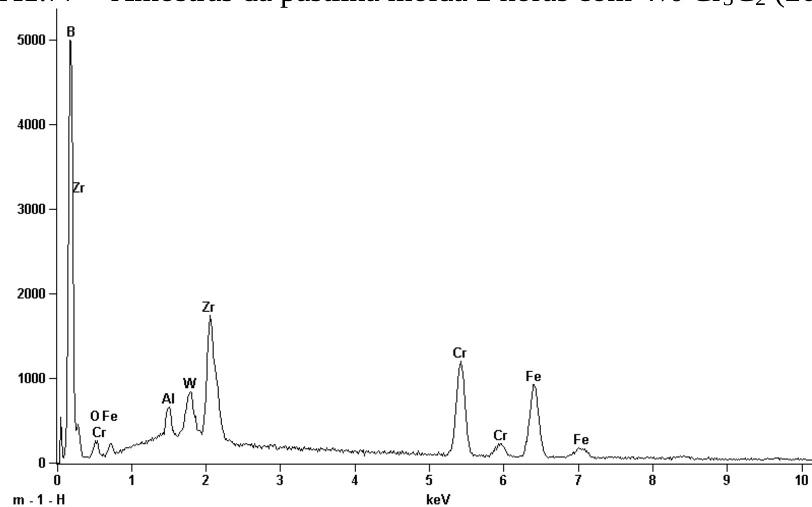


Figura A1.78 - EDS da amostra sinterizada de B_4C moído 2 horas aditivado com 4% Cr_3C_2.

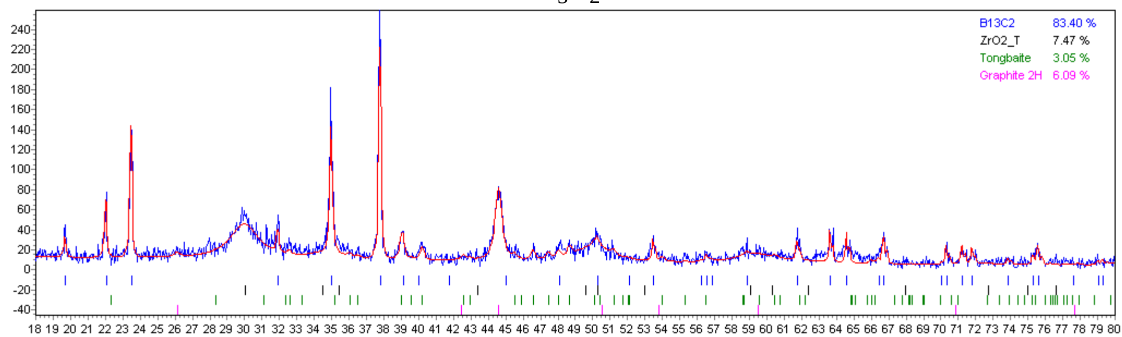


Figura A1.79 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2

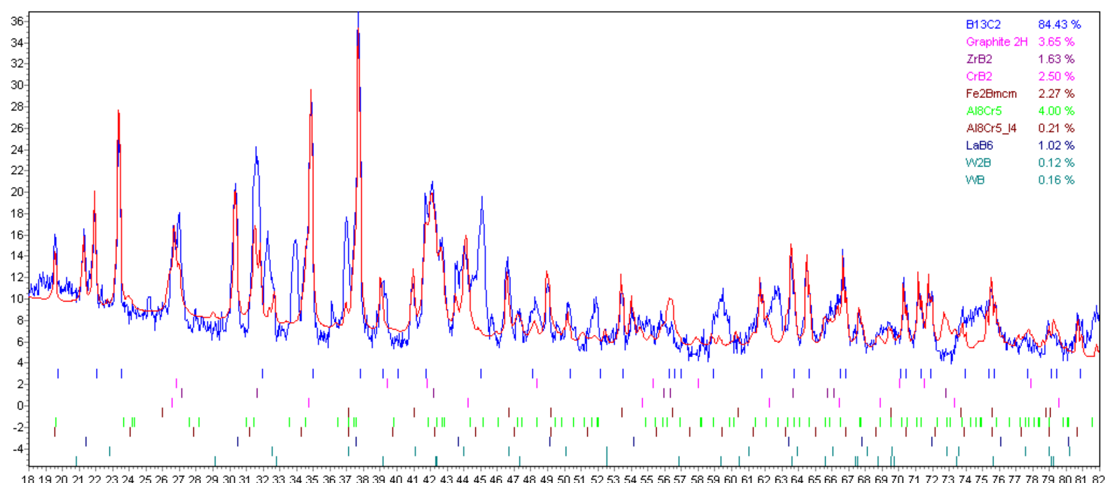
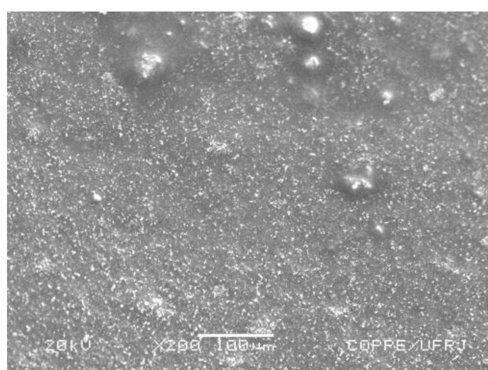


Figura A1.80 – Idem para pastilha de B4C moído 2 horas com 4% Cr_3C_2



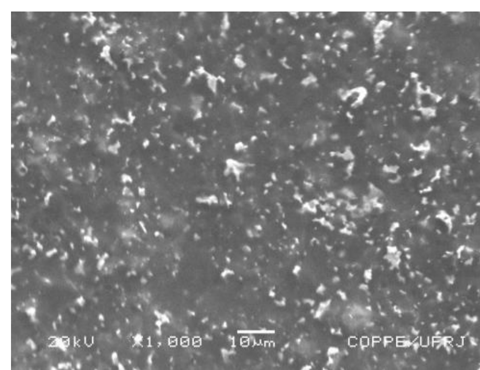


Figura A1.81 – Amostras da pastilha moída 2 horas com 2% VC (200x e 1k)

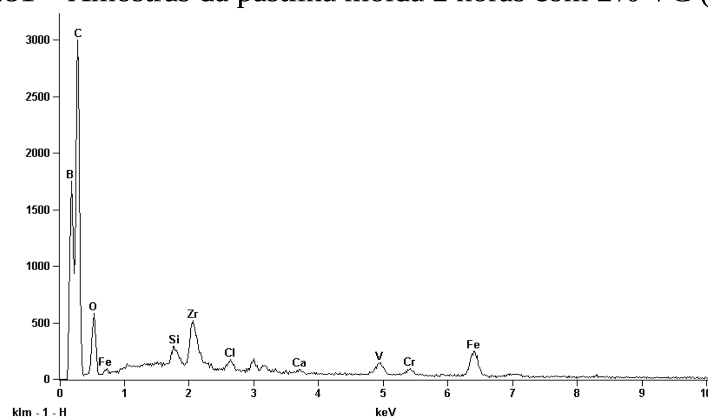


Figura A1.82 - EDS da amostra sinterizada de B_4C moído 2 horas com 2% VC.

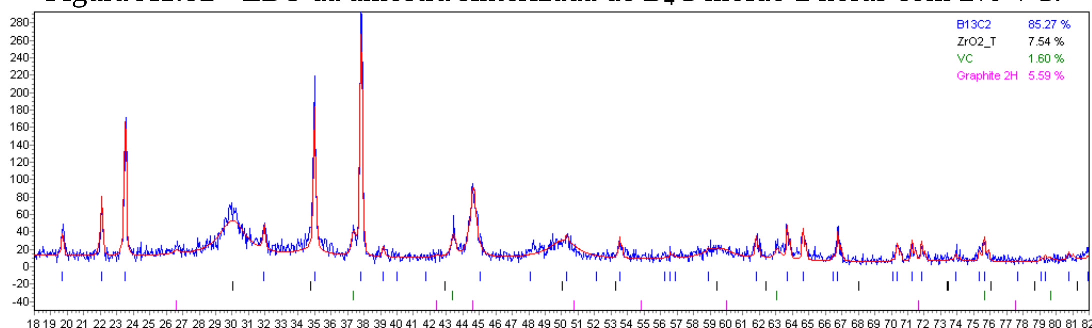


Figura A1.83 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 2% VC

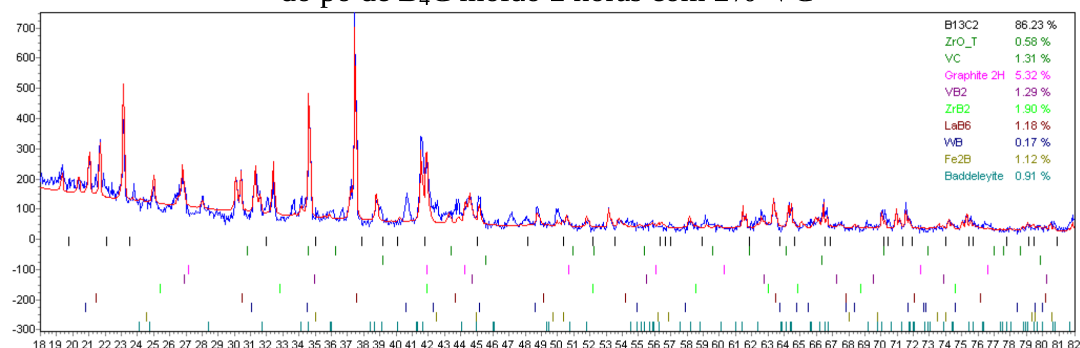
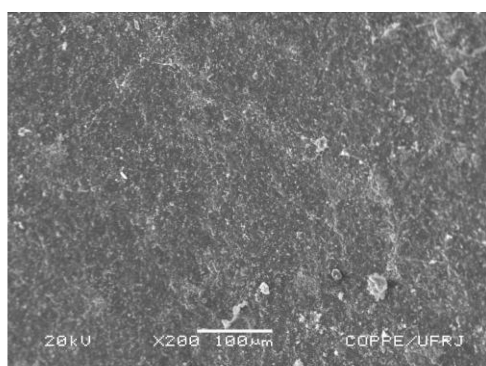


Figura A1.84 – Idem para pastilha de B_4C moída 2 horas com 2% VC



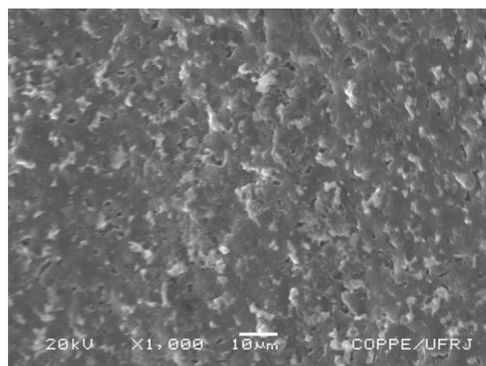
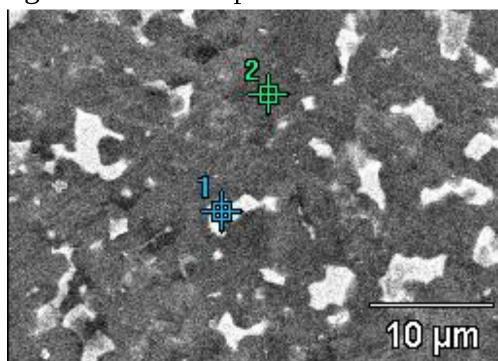


Figura A1.85 – Superfície de fratura da pastilha moída 2 h com 4% VC (200x e 1k)



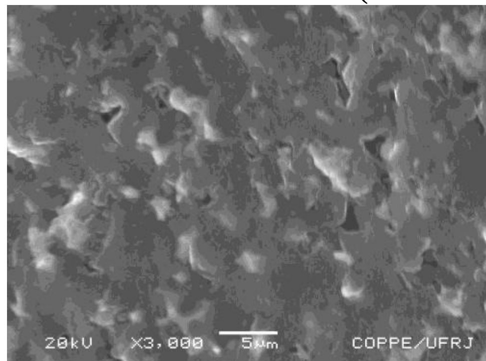


Figura A1.86 – Análise pontual por EDS e detalhes da superfície de fratura (3k x)

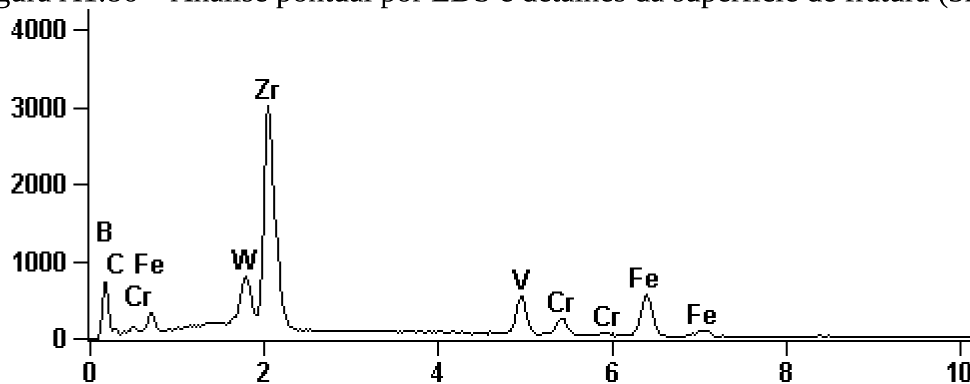


Figura A1.87 - EDS do ponto 1.

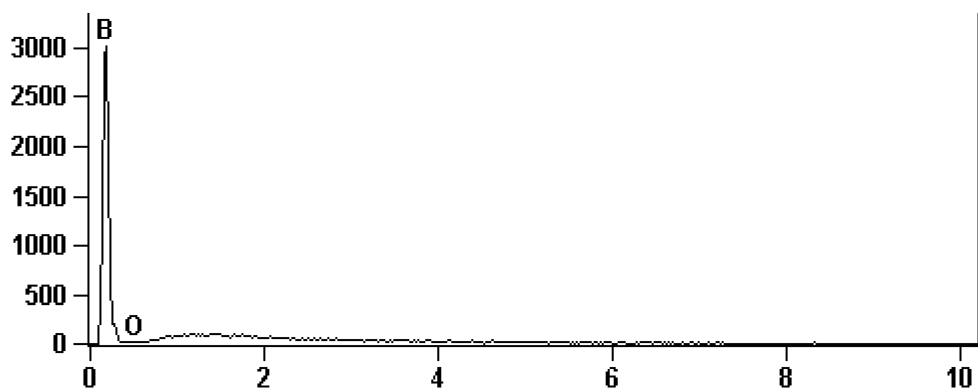


Figura A1.88 – EDS do ponto 2.

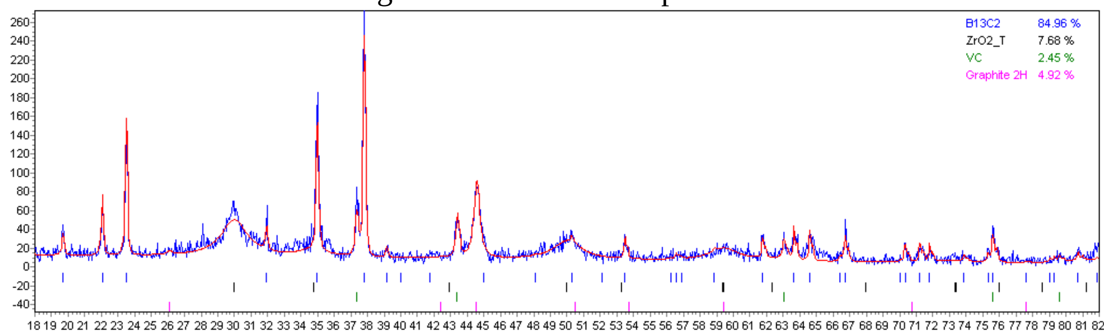


Figura A1.89 – Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de B_4C moído 2 horas com 4% VC

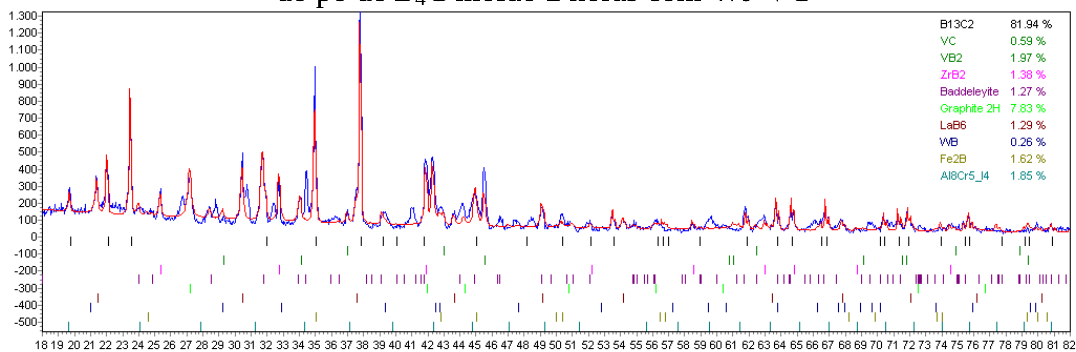


Figura A1.90 – Idem para pastilha de B_4C moído 2 horas com 4% VC

ANEXO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD

A difração de raios-X (DR_X) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

A teoria da difração é detalhada por Cullity [84]. Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ, chamado de ângulo de Bragg, tem-se conforme a equação abaixo:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

Onde:

θ → ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal
d → distância entre os planos de átomos
n → ordem de difração

Os instrumentos tradicionais de medida são o difratômetro (método do pó) e as câmaras de monocristais, estas últimas atualmente com seu uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. A Figura A2.13(a) representa a lei de Bragg e a (b) mostra a geometria Bragg-Brentano, que o arranjo geométrico do difratômetro tradicional com a captação do eixo difratado por meio de um detector, possibilitando a obtenção do ângulo 2θ.

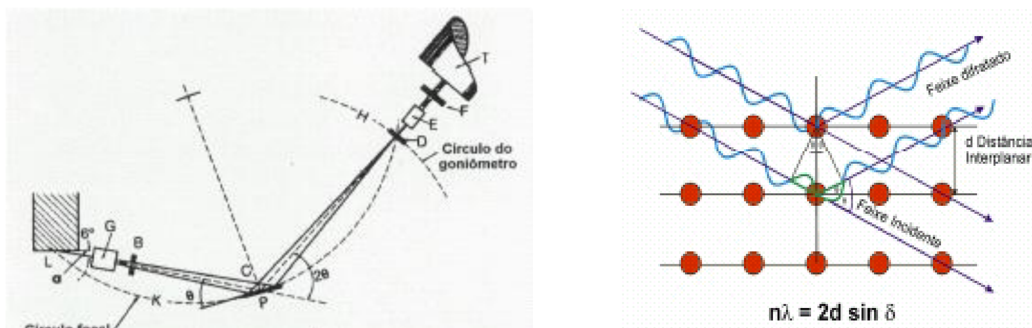


Figura A2.13 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg) e geometria de Bragg-Brentano.

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha de base, registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ, representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl).

O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl}.

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente.

O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos.

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes.

A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das

fases na amostra. Atualmente os difratômetros permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

A2.2 - FATORES QUE INTERFEREM NA MEDIDA DE INTENSIDADE, POSIÇÃO E PERFIL DE PICO

As informações que geram os difratogramas são afetadas não só por sobreposições dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como de efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade e perfil dos picos. Esses fatores são vastamente discutidos na literatura [66, 84 e 85].

O fator de polarização (fator de Lorentz) é de natureza física, causado pela passagem dos raios-X na amostra, em que a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas tendo a causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão.

As radiações K_α e K_β, geradas no tubo de raios-X têm comprimentos de onda definidos, sendo que a K_α é de interesse na difração de raios-X, enquanto a radiação K_β, de menor comprimento de onda deve ser eliminada, através de um monocromador ou um filtro específico. A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base dos difratogramas, o que a torna não linear. Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico. Assim, os efeitos de natureza física do fenômeno de difração e decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e de sua calibração, minimizando seu efeito nas intensidades de picos do difratograma.

A2.3 - ANÁLISE QUANTITATIVA

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa através da difração de raios-X, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção

sobre as intensidades e utilizarem as intensidades integradas através das comparações entre picos arbitrariamente.

O método do padrão interno [84] é o mais utilizado dentro da difração de raios-X. Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno, sendo generalizado em um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases.

A análise é realizada através da adição de um padrão interno, necessitando a presença de um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos e sem apresentar microabsorção, sendo comum o uso de material cristalizado no sistema cúbico por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados.

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld [64 e 66], que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida. Na seqüência é apresentada uma descrição do método de Rietveld.

A2.4 - O MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (a,b,g) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares [66].

Os parâmetros do perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem: função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ, deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural. Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma.

O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal (câmeras).

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações é por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade.

A Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld apresenta as seguintes vantagens sobre os métodos tradicionais de análise por intensidade integrada:

1. Utilização de todo padrão difratométrico, isto é, de todas as classes de reflexão, reduzindo os efeitos sistemáticos da orientação preferencial;

2. tratamento mais eficiente de superposição de picos;

3. refinamento da estrutura cristalina e dos parâmetros de picos para fases individuais em misturas e ajuste iterativo dessas propriedades durante a análise;

4. ajuste da radiação de fundo sob o padrão difratométrico de entrada (tão somente nas vizinhanças de medidas de picos particulares), levando a melhor definição de intensidade de picos;

5. ajuste da orientação preferencial de cada fase;

6. correção de propagação de erros entre os resultados da análise de fase, usando o desvio-padrão do fator de escala de cada fase, estimado pelos mínimos quadrados.

O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária. Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum_{i=1}^{n} w_i (y_i - y_{ci})^2$$

onde:

w_i	→	Peso de cada intensidade, dado por 1/yi
y_{ci}	→	intensidade calculada na i-ésima iteração
y_i	→	intensidade observada na i-ésima iteração

A avaliação do ajuste dos dois espectros (refinamento), é dada pela expressão:

$$R_{WP} = \left[\sum w_i (y_i - y_{ic})^2 / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

O ajuste (refinamento) será perfeito quando o valor final de R_{wp} for igual ao R_{exp}:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

onde :

N → número de pontos considerados;

P → número de parâmetros refinados;

C → número de parâmetros obrigatórios.

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento é dado pela expressão:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\exp}} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

designado por S=GOF (Goodness-of-fit-index).

Normalmente, a ordem de grandeza de R_{wp} situa-se entre 20 e 30%, para refinamento com Raios-X. Estes valores dependem do tempo de contagem, do número de impulsos conveniente para uma boa estatística de contagem (5000-20000), da orientação preferencial e do número de parâmetros variáveis.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade y_i (medida diretamente do detector) e uma posição angular 2θi. A variação de um ponto para outro é feita em passos "i", determinados pelo operador.

Um espectro de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, I_K, em que K representa os índices de Miller, h, k e λ de um determinado plano cristalino de uma dada fase. I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|FK_2|$, da referida fase.

Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade Y_i, que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas Y_{ic} são determinadas pelos valores de $|FK_2|$ calculados por um modelo estrutural e constitui a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (background).

A2.5 - PRINCIPAIS PARÂMETROS DE REFINAMENTO [85]

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros varáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são apresentados abaixo:

a) Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.

b) Linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

c) Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.

d) Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de cela (a, b, c, α, β, γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “d”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

e) Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

f) Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

g) Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

Segundo Oliveira [85] trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

A2.6 - PROGRAMAS COMPUTACIONAIS [85]

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld foi extensamente modificada. O programa DBW provavelmente foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995. O programa GSAS (General Structure Analysis System), desenvolvido no Los Alamos National Laboratory, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização. Os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld estão na Tabela A2.1.

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta, conforme visto na Figura A2.14.

Tabela A2.1 - Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld [87]

Programa Computacional	**Referência**
Rietveld	Rietveld
Rietveld	Hewat
PFLS	Toraya e Marumo
DBW	Wiles e Young
X-ray Rietveld System	Baerlocher
LHPM1	Hill e Howard
GSAS	Larson e Von Dreele
TOPAS	Alan Coelho

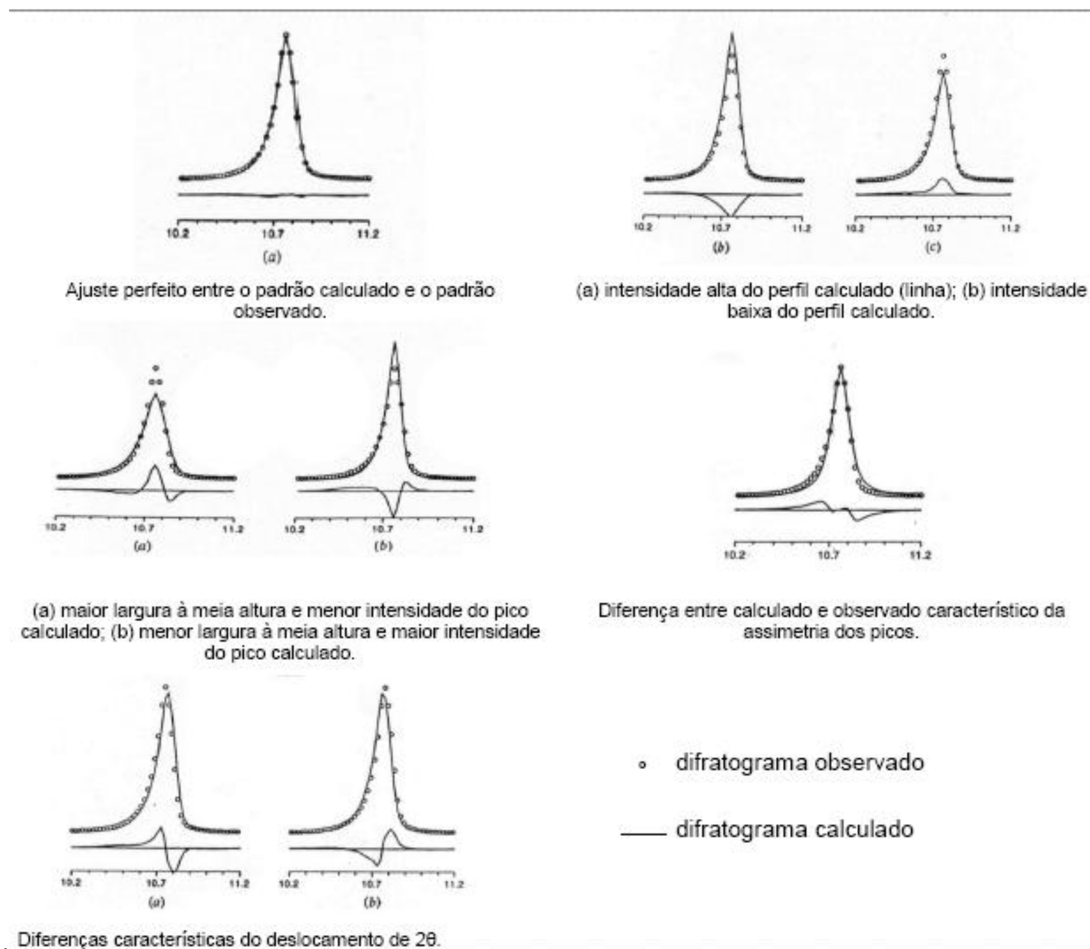


Figura A2.14 - Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados [84].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - Kingery, W.D., Introduction of Ceramics, J. Wiley and Sons, Inc., p. 16, 1976.

2 - Barsoum, M., Fundamentals of Ceramics, McGraw Hill, 1997, p. 10.

3 - Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science 46, pp. 1 -184, 2001.

4 - Matchen, B. “Applications of Ceramic in Armor Products”, Key Engng Mat, vols. 122-124, pp 333-342, 1996.

5 - Liable, R.C., “Ballistic Materials and Penetration Mechanisms”, Elsevier Pub Co., p. 135, 1980.

6 - Grahl, C., “Saving Lives with Ceramic Armor”. Disponível em: <http://www.ceramicindustry.com/CDA/Archives/63fe89b404ac7010VgnVCM100000f932a8c0>. Acessado em 01 maio 2006 20:00:00.

7- Wilkins, R. “Mechanics of penetration and perforation”, Int. J. of Engng Science, Vol. 16, No. 11, pp 793-807, 1978.

8 - Wolffe, R.A. e Mears, J., “A New Family of Reaction Bonded Ceramics for Armor Applications”, PacRim 4, Nov 2001, Maui, Hawaii, Paper No. PAC 6-H-04-2001.

9 - “Overview of Monolithic Structural Ceramic Manufacturing Processes”. Disponível em <http://www.arofe.army.mil/Reports/Materials/Ceramics3_Overview.htm>. Acessado em 4 nov 2004 10:00:00.

10 - Lipp, A. “Boron Carbide – Production, Properties, Application”, Technische Rundschau, Numbers 14, 28, 33 (1965) e 7 (1966), Elektroschmetzwerk Kempten Gmbh, München.

11 - Thévenot, F., “Boron Carbide – A Conprehensive Review”, J of the European Ceramic Society, vol. 6, pp.205-225, 1990.

12 - McCauley, J. et al. “Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1935–1942, 2005.

13 - Han, S., Ihm, J. e Cohen, M.L., “Enhancement of Surface Hardness: Boron on Diamond (111)”, Phys. Rev. Lett. 80, p. 997, 1998.

14 - Clark, H. K. e Hoard, J. L., “The crystal structure of boron carbide”. J. Am. Chem. Soc., 65, pp. 2115-19, 1943.

15 – Telle, R., “Boride and carbide ceramics”, Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, editado por Allan W. Weimer, Chapman e Hall Pub., pp. 175-266, 1996.

16 - Sigl, L.S., “Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide Sintered with TiC”, J of the European Ceramic Society, vol. 18, pp.1521-1529, 1998.

17 - Rogl, P. e Bittermann, H., “Ternary Metal Boron Carbides”, Int J of Refractory & Hard Materials, vol. 17, pp 27-32, 1999.

18 - Radev, D.D. e Zakhariev, Z., “Structural and Mechanical Properties of Activated Sintered Boron Carbide basedf Materials”, J of Solid State Chemistry, vol. 137, pp 1-5, 1998.

19 - Melo, F.C., “Efeito de Aditivos na Sinterização do Carbeto de Boro”, Tese de Doutorado, IPEN/USP, 1994.

20 - Deng, J. et al., “Microstructure and Mechanical Properties of Hot Pressed B_4C/(W,Ti)C Ceramic Composites”, Ceramics International, vol. 28, pp 425-430, 2000.

21 - Levin, L. e Frage, N., “The Effect of Ti and TiO_2 Additions on the Presureless Sintering of B_4C”, Metallurgical and Mat Trans A, vol 30A, p 3201, Dez 1999.

22 - Wen, G-W et al., “Processing of *in situ* Toughened B-W-C Composites by Reaction Hot Pressing of B4C and WC”, Scripta Materialia, vol 43, pp 853-857, 2000.

23 - Li, S.B. et al., “Microstructure and Mechanical Properties of Platelet Reinforced Ti-B-C Ceramics Prepared by Reaction Hot Pressing of B_4C and Ti Powders”, Materials Lettters, vol 57, pp 1445-1452, 2003.

24 - Johnson, W.B. et al., J Am Ceramic Society, vol 64, p. 2093, 1991.

25 - Barsoum, M.W. e Houng, B., J Am Ceramic Society, vol 76, p.1445, 1993.

26 - Zhang, G., J Chin Ceramic Society, vol. 26, p. 27, 1997.

27 - Tuffé, S., “Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB_2-B_4C Based Composites”, Int. J. of Refractory & Hard Materials”, vol. 14, pp 305-310, 1996.

28 - Krstic, V.D., “Presureless Sintering of B_4C-TiB_2 Ceramic Composites”, Materials Sci Forum, vols. 282-283, pp 219-224, 1998.

29 - Kim et al., “Reaction Sintering and Mechanical Properties of B_4C with Addition of ZrO_2”, J. Mater. Res., vol. 15, No. 11, pp 2431-2436, Nov 2000.

30 - Kim et al., “Densification and Mechanical Properties of B_4C with Al_2O_3 as a Sintering Aid”, J. American Ceramic Society, vol. 83, No. 11, pp 2863-2865, 2000.

31 - Goldstein, A., “Boron Carbide-Zirconium Boride *in situ* Composites by the Reactive Presureless Sintering of Boron Carbide-Zirconia Mixtures”, J. American Ceramic Society, vol. 84, No. 3, pp 642-644, 2001.

32 – Lee, H. e Speyer R.F., “Hardness and Fracture Toughness of Presureless-Sintered Boron Carbide”, J. American Ceramic Society, vol. 85, No. 5, pp 1291-1293, 2002.

33 - Lee, H. e Speyer R.F., “Sintering of Boron Carbide Heat Treated with Hydrogen”, J. American Ceramic Society, vol. 85, No. 8, pp 2131-2133, 2002.

34 - Wolffe, R.A. e Mears, J., “A New Family of Reaction Bonded Ceramics for Armor Applications”, PacRim 4, Nov 2001, Maui, Hawaii, Paper No. PAC 6-H-04-2001.

35 - Silva, A.G.P., “Teoria da Sinterização por Fase Sólida: uma Análise Crítica de sua Aplicação”, Cerâmica, vol. 44 n° 289, Set/Out 1998.

36 - Barsoum, M., Fundamentals of Ceramics, McGraw Hill, 1997.

37 - Van Vlack, L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. Edgard Blücher; EDUSP, 1973.

38 - German, R., “Sintering: Theory and Practice”, John Wiley & Sons, 1996.

39 - Ashby, M.F. Adv Applied Mechanics, vol. 23, pp 117, 1983.

40 - McMeeking, R.M. e Kuhn, D. “A diffusional creep law for powder compacts”, Acta Metallurgica et Materialia, Volume 40, No 5, pp 961-969, Maio 1992

41 - Pan, J. e Cocks, A.C.F., “A constitutive model for stage 2 sintering of fine grained materials II. Effects of an interface reaction”, Acta Metall et Mat, vol. 40, p.1223, 1984.

42 - Riedel, H. e Svoboda, J., “Densification and creep in the final stage of sintering”, Acta Metallurgica et Materialia, Volume 42, Issue 9, September 1994, Pages 3093-3103

43 - Ma, J. PhD Thesis, University of Cambridge, 1997.

44 - Cocks, A.C.F, “Stage I Compactation of Cylindrical Particles under non Hydrostatic Loading”, J.Mech. Phys. Solids, vol. 43, No. 4, pp.605-636, 1995.

45 - Du, Z.Z. e Cocks, A.C.F., “Constitutive model for the sintering of ceramic components I. Materials models”, Acta Metall et Mat, vol. 40, No. 8, pp.1969-1979, 1992.

46 - Fleck, N.A., The compaction of a random distribution of metal cylinders by the discrete element method, Acta Materialia, Vol. 49, No. 20, pp 4325-4335, dez 2001.

47 - Storåkers, B., Fleck, N.A. e McMeeking, R.M.,”The viscoplastic compaction of composite powders”, J Mech Phys Solids, Vol. 47, No 4, pp 785-815, Fev1999.

48 - Cocks, A.C.F., “Interfacial Reaction Controlled Creep”, Mechanics of Materials, vol. 13, pp. 165-174, Elsevier Pub., 1992.

49 - McMeeking. R.M. e Kuhn, L.T., “A Difusional Creep Law for Powder Compacts”, Acta Metall et Mat, vol. 40, No. 5, pp.961-969, 1992.

50 - Riedel, H., “A Theoretical Study of Grain Growth in Porous Solid during Sintering”, Acta Metall et Mat, vol. 41, No. 6, pp.1929-1936, 1993.

51 - Parhami, F. e Cocks, A.C.F. “A Model of Coarsening and Sintering of Rows of Spherical Particles” Stage I Compactation of Cylindrical Particles under non Hydrostatic Loading”, Mechanics of Materials, vol. 31, pp.43-61, 1999.

52 - Lim, L.C. e Ma, J., “Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts”, J. of the European Ceramic Society, Vol 22, No 13, Pages 2197-2208, December 2002.

53 - Olevsky, E.A., “Theory of sintering: from discrete to continuum”, Materials Science and Engineering R: Reports, Vol. 23, No 2, Pages 41-100, junho 1998.

54 - Lange, “Powder processing of ceramic matrix composites”, Materials Science and Engineering A, Vo 144, No 1-2, pp 143-152, Out 1991.

55 - German, R., “Sintering: Theory and Practice”, John Wiley & Sons, 1996.

56 - Santos, M.A.P., “Processamento e sinterização de carbeto de silício nacional”, Tese de doutorado, COPPE, 2003.

57 - Rawle, A., “Basic Principles of Particle Size Analysis”, Technical Paper, Malvern Instruments Limited.

58 - Compilation of ASTM Standard Definitions, 8th Ed., American Society for Testing Materials, Philadelfia, 1994.

59 - British Standard BS 2955 Glossary of Terms Relating to Particle Technology, British Standards Institution, London, 1991.

60 - Webb, P.A., “Volume and Density Determinations for Particle Technologists”, Disponível em <http://www.malvern.co.uk>. Acessado em 20 abril 2004 14:00:00.

61 - ASTM C1327 Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.

62 - Ullner, C., Beckmann, J. e Morrell, R., “Instrumented indentation test for advanced technical ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, 22, p. 1183–1189, 2002.

63 - Swab, J.J., “Recommendations for Determining the Hardness of Armor Ceramics”, Int. J. of Applied Ceramic Technology, 1, 3, p.219-225, 2004.

64 - Cheary, R. W. e Coelho, A., “A fundamental parametrs approach to X-Ray line - profile fitting”, J. Appl. Cryst., 25, pp. 109-121, 1992.

65 - Ortiz, A.L. et al., “Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile”, J. of the European Ceramic Society, 20, p. 1845-1851, 2000.

66 - Young, R.A., Editor. (1993). The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography – 5. International Union of Crystallography. Oxford University Press.

67 - Radev, D., “Raman spectroscopy study of metal-containing boron carbide-based ceramics”, Solid State Sciences, Volume 4, 1, pp 37-41, Jan 2002.

68 - Lee, H. e Speyer, R.F., “Advances in presureless densification of boron carbide”, J of Materials Science, 39, pp 6017-6021, 2004.

69 - Prochazka, S. e Dole, S.L., “Microstructural coarsening during sintering of boron carbide”, J of the American Ceramic Society, 72, 6, pp 958 - 966, 1989.

70 - Will, G. e Gupta, A., “The Nature of the chemical bonding in boron carbide, $B_{13}C_2$. I. Structure Refinement”, Acta Crystalographica, B35, pp 1052 -1059, 1979.

71 - Emin, D., “Structure and single-phase of boron carbides”, Physical Review B, 38, 9, pp 6041 - 6055, Set 1988 II.

72 - Emin, D. et al., “Boron carbide by Raman spectroscopy”, Physical Review B, 40, 8, pp 5649 - 5656, Set 1989 I.

73 - Bylander, D.M. e Lee, S., “Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{13}C_2$”, Physical Review B, 42, 2, pp 1394 - 1403, Jul 1990 I.

74 - Bylander, D.M. e Kleinman, L., “Structure of $B_{13}C_2$”, Physical Review B, 43, 2, pp 1487 - 1491, Jan 1991 I.

75 - Bylander, D.M. e Kleinman, L., “Elastic Moduli of B_{12} and its compounds”, Physical Review B, 45, 7, pp 3245 - 3247, Fev 1992 I.

76 - Kuhlmann, U. e Werheit, H., “On the microstructure of boron carbide”, Solid State Communications, 83, 11, pp 849 - 852, 1992.

77 - Morosin, B. e Emin, D., “Neutron powder diffraction refinement of born carbides. Nature of intericohedral chains”, J of Alloys and Compounds, 226, pp 121-125, 1995.

78 - Kwei, G.H. e Morosin, B., “Structures of the boron rich boron carbides from nêutron powder diffraction: implications for the nature of the inter-icosahedral chains”, J of Phys Chem, 100, pp 8031 - 8039, 1996.

79 - Lazzari R. et al, “Atomic structure and vibrational properties of icosaedral B_4C boron carbide”, Physical Review Letters, 83, 16, pp 3230 - 3233, 1999.

80 - Mauri, F. e Pickard, C., “Atomic structure of icosahedral B_4C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra”, Physical Review Letters, 87, 8, 085506-1, Ago 2001.

81 - Schwetz, K.A. e Grellner, W., “The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide”, J of Less Common Metals, 82, pp 37-47, 1982.

82 - Matkovich, V.I., “Extension of the boron-carbon homogeneity range”, J of Less Common Metals, 47, pp 39-42, 1976.

83 - Chen, M. e McCauley, J.W., “Shock-induced localized amorphization in boron carbide”, Science Mag, 299, pp 1563 - 1566, 2003.

84 - Cullity, B.D. "Elements of X-ray Diffraction", 3’nd Edition, 2001.

85 – Oliveira, T.F., “Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X”, Tese de doutorado, PUC, Fev 2005.